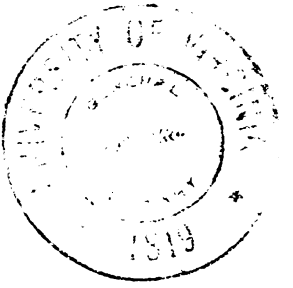
JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON

O. WALLACH, C. GRAEBE, TH. ZINCKE, R. WILLSTÄTTER UND H. WIELAND.



BAND **437.**

MIT 2 FIGUREN IM TEXT.

1924

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H. LEIPZIG u. BERLIN

Printed in Germany

Digitized by Google

QD
1
.L7
364290
v.437
1924

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Leipzig-Berlin 1924.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

Inhalt des 437. Bandes.

Seite

Bredt, J., Über sterische Hinderung in Brückenringen (Bredtsche Regel) und über die *meso-trans*-Stellung in kondensierten Ringsystemen des Hexamethylens 1

Studien in der Thiophenreihe.

XVII. Steinkopf, Wilhelm, und Walther Ohse: Die Darstellung des Thiophenisologen des Cocains 14

XVIII. Steinkopf, Wilhelm, und Artur Wolfram: Die Synthese des Thiophenisologen des Atropins. Mit 1 Figur im Text . 22

Auwers, K. v., und W. Kohlhaas, I. Zur Spektrochemie heterocyclischer stickstoffhaltiger Verbindungen 36

Auwers, K. v., II. Über die Konstitution der Pyrazole, Indazole und Anthranile 63

Zincke, Th., und Emmy Weishaupt, Über 3,3,5,6,-Tetrachlor- und Tetrabrom-1,2,4-triketo-tetrahydrobenzol 86

Fromm, Emil, Lili Brück, Roland Runkel und Erich Mayer, Spaltung der Disulfide. Synthese von Triazolen 106

Rosenmund, K. W., und Theodor Boehm, Zur Kenntnis der 3,4,5-Trioxy-zimtsäure und über den Mechanismus der Knoevenagelschen Zimtsäuresynthese 125

Wallach, O., Über Diosphenol und homologe Verbindungen. (Abhandlung CXXVII.) 148

Wallach, O., Über die Kondensation einiger intracyclischer Ketone mit 2 Mol. aromatischer Aldehyde. (Abhandlung CXXVIII.) . . . 187

Wallach, O., Zur Geschichte der Siedepunkte stereoisomerer Modifikationen bei alicyclischen Verbindungen. (Abhandlung CXXIX.) . 190

Goldschmidt, Stefan, gemeinsam mit Anton Wolf, Emma Wolfhardt, Israel Drimmer und Simon Nathan, Über Hydrazyle. 194

Ziegler, Karl, und Berthold Schnell, Zur Kenntnis des „dreiwertigen" Kohlenstoffs: II. Die Umwandlung von Äthern tertiärer Alkohole in organische Kaliumverbindungen und sechsfach substituierte Äthanderivate 227

Hess, K., und Werner Wustrow, Über die Verbindungen der Alkylmagnesiumhalogenide mit Carbonylkörpern und über die reduzierende Wirkung des Grignard-Reagens (II.) 256

Freudenberg, Karl, und Ludwig Purrmann, Raumisomere Catechine IV. 274

Wigren, N. I., Über einige Verbindungen der Diäthylarsinreihe. Mit 1 Figur im Text 285

Rojahn, C. A., und Alexander Seitz, Über die Synthese von Pyrazolaldehyden II. 297

Diels, Otto, und Carl Wulff, Über die Addition ein- und mehrwertiger Alkohole und Thioalkohole an Azodicarbonsäure-ester . . 309

Berichtigungen 318

Digitized by Google

Alphabetisches Autorenregister.

Auwers, K. v. 63.
Auwers, K. v. u. W. Kohlhaas 36.
Boehm, Th. siehe Rosenmund.
Bredt, J. 1.
Brück, L. siehe Fromm.
Diels, O. und C. Wulff 309.
Freudenberg, K. und L. Purrmann 274.
Fromm, E., L. Brück, R. Runkel und E. Mayer 106.
Goldschmidt, St. 194.
Hess, K. und W. Wustrow 256.
Kohlhaas, W. siehe v. Auwers.
Mayer, E. siehe Fromm.
Ohse, W. siehe Steinkopf.
Purrmann, L. siehe Freudenberg.
Rojahn, C. A. und A. Seitz 297.
Rosenmund, K. W. und Th. Boehm 125.
Runkel, R. siehe Fromm.
Schnell, B. siehe Ziegler.
Seitz, A. siehe Rojahn.
Steinkopf, W. und W. Ohse 14.
Steinkopf, W. und A. Wolfram 22.
Wallach, O. 148. 187. 190.
Weishaupt, E. siehe Zincke.
Wigren, N. I. 285.
Wolfram, A. siehe Steinkopf.
Wulff, C. siehe Diels.
Wustrow, W. siehe Hess.
Ziegler, K. und B. Schnell 227.
Zincke, Th. und E. Weishaupt 86.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

437. Band.

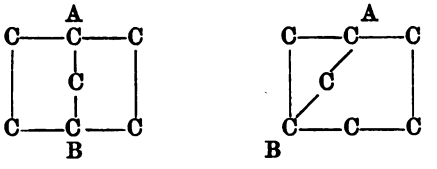
Über sterische Hinderung in Brückenringen (Bredtsche Regel) und über die *meso-trans*-Stellung in kondensierten Ringsystemen des Hexamethylens;

von *J. Bredt.*

[Aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.]

(Eingelaufen am 4. Februar 1924.)

Auf Grund unserer Vorstellungen über die Lage der Atome im Raum kann in den Systemen der Camphan- und Pinanreihe, sowie in ähnlich konstituierten Verbindungen von den Verzweigungsstellungen A und B der Kohlenstoffbrücke (den Brückenköpfen) eine Kohlenstoffdoppelbindung nicht ausgehen.



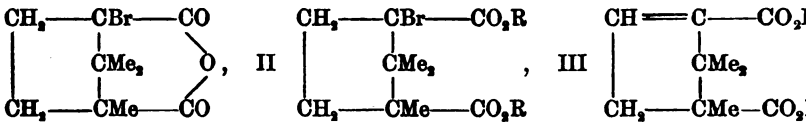
Diese von J. Bredt aufgestellte Regel hat in zahlreichen Fällen[1]) ihre Bestätigung gefunden, gegenteilige Annahmen ließen sich in keinem Fall aufrecht erhalten. Es dürfte daher an der Zeit sein, die diesbezüglich bisher festgestellten Tatsachen kurz zusammenzufassen. Im Anschluß daran werde ich zeigen, daß sich die in *ortho*-Stellung kondensierten Hexamethylenringe wesentlich anders verhalten als die Brückenringe, so daß es auch aus diesem Grunde geboten erscheint, zwischen den beiden

[1]) Bredt, Houben und Levy, B. 35, 128 (1902); Bredt A. 395, 26 (1913); Bredt und Holz, J. pr. [2] 95, 134, 174 (1917); Mohr, J. pr. [2] 98, 326 (1918); P. Lipp und C. Padberg B. 54, 1317 (1921).

Digitized by Google

Klassen von polycyclischen Verbindungen eine schärfere Grenze zu ziehen, als es bisher geschehen ist [1]).

Es gelingt nicht, Bromwasserstoff aus dem bicyclischen *Bromcamphersäureanhydrid* (I) abzuspalten, obgleich nach Analogie bei einkernigen Ringen die Vorbedingungen hierfür gegeben sind [2]): so entsteht z. B. aus der monocyclischen Bromcamphersäure bzw. deren Ester (II) unter Bromwasserstoffabspaltung die Dehydrocamphersäure (III)



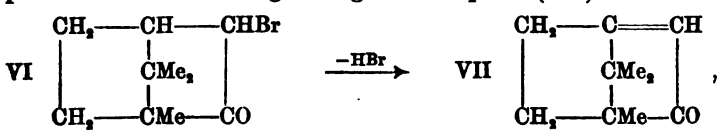
Andererseits ist die freie Dehydrocamphersäure III nicht zur Anhydridbildung befähigt. Zwingt man sie durch trockene Destillation oder durch Kochen mit Essigsäureanhydrid zur Wasserabspaltung, so geht sie unter Zwischenbildung eines polymeren Anhydrids [3]) in das Anhydrid der Isodehydrocamphersäure (IV) über.



In der Isodehydrocamphersäure liegt die Kohlenstoffdoppelbindung nicht mehr am Brückenkopf, die Anhydridbildung ist dadurch möglich geworden.

Dehydroisofenchosäure [4]) (V), für sich oder mit Acetylchlorid erhitzt, gibt ebensowenig wie Dehydrocamphersäure ein Anhydrid.

Bromcampher (VI) ist nicht befähigt, Bromwasserstoff abzuspalten und einen ungesättigten Campher (VII) zu bilden [5]):



---

[1]) Bredt und Savelsberg, J. pr. [2] **97**, 22 (1918) vgl. Ruzička und Stoll, Helv. VI, 851 (1923).

[2]) Aschan, B. **27**, 1440 (1894); Bredt, Houben u. Levy, B. **35**, 1286 (1902); A. **395**, 26 (1913); J. pr. [2] **95**, 134 (1917).

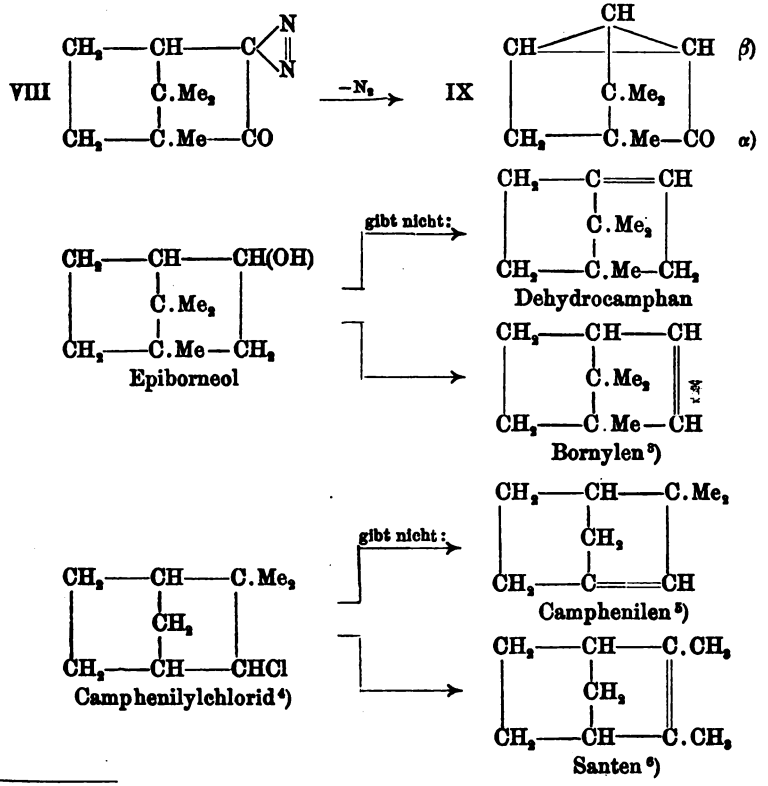
[3]) Siehe den experimentellen Teil. [4]) Toivonen, A. **419**, 178 (1919).

[5]) Aschan, a. a. O.

Digitized by Google

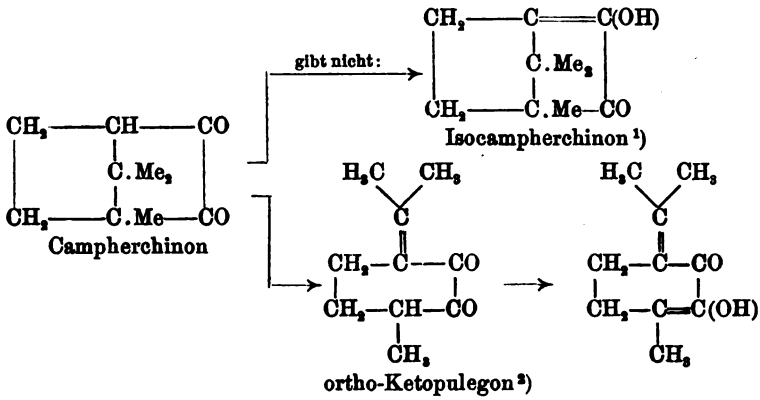
weil hier die Kohlenstoffdoppelbindung am Brückenkopf liegen würde.

Die Formel VII wurde von Angeli[1]) dem Camphenon zugeschrieben, welches aus Diazocampher (VIII) durch Abspaltung von Stickstoff entsteht. Bredt und Holz[2]) zeigten dagegen, daß bei dieser Reaktion keine ungesättigte, sondern eine cyclische Bindung neu gebildet wird unter Entstehung des β-Pericyclocamphanons (IX). Einige weitere Belege für die Bredtsche Regel sind in den nachstehenden Formelgleichungen gegeben.



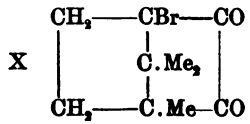
[1]) G. 24 II, 44, 317 (1894); B. 28, 819 (1895).
[2]) J. pr. [2] 95, 134 (1917).
[3]) Bredt u. Perkin, J. pr. [2] 89, 255 (1914).
[4]) Jagelki, B. 32, 1503 (1899).
[5]) Hintikka u. Komppa, A. 387, 293 (1912).
[6]) Semmler u. Bartelt, B. 41, 129 (1908); vgl. Meerwein, A. 405, 134 (1914); Komppa u. Hintikka, C. 1917 I, 640.

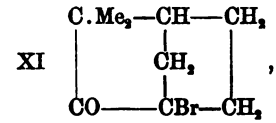
Digitized by Google



An der Stelle, wo im Campherchinon die Brückenbindung aufgehoben ist, kann die doppelte Kohlenstoffbindung im Ring unbehindert auftreten, so daß Enolisierung des o-Ketopulegons erfolgt.

In Gemeinschaft mit Th. Doerenkamp habe ich die Versuche von Manasse und Samuel[3]) zur Bromierung des Campherchinons unter verschiedenen Bedingungen wiederholt, um womöglich zum Bromcampherchinon (X)





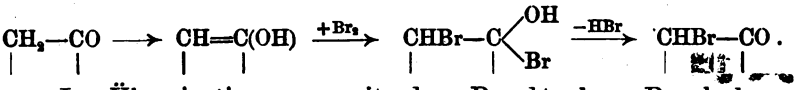
zu gelangen, eine Verbindung, die sich nach Analogie des Bromcamphers leicht bilden sollte. Es ist uns aber nicht gelungen, hier zum Ziel zu kommen; ebensowenig war es M. Bredt-Savelsberg möglich, das Camphenilon zu bromieren und daraus Bromcamphenilon (XI) zu gewinnen. Das Camphenilon geht wohl mit Brom eine tief rot gefärbte, feste Molekularverbindung ein, aber beim Erhitzen im geschlossenen Rohr findet keine Substitution in α-Stellung zum CO-Rest statt; steigert man die Temperatur, so tritt unter Bromwasserstoff-Entwicklung Zerfall ein. Wir führen diese auffallende Erscheinung bei Campherchinon und Camphenilon auf dieselbe

[1]) Manasse u. Samuel, B. 31, 3259 (1898); vgl. B. 35, 3833 (1902).
[2]) Bredt, Rochussen u. Monheim, A. 314, 389 (1900).
[3]) B. 30, 3160 (1897).

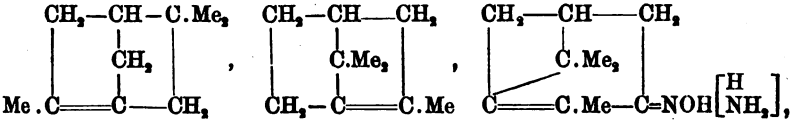
Digitized by Google

sterische Hinderung zurück, die wir in den zahlreichen vorher besprochenen Beispielen kennen lernten.

Die Bromierung von Ketonen ist nur scheinbar eine Substitution, in Wirklichkeit aber eine Additionsreaktion[1]), bei der sich zunächst die Enolform des Ketons bildet, die nach der Addition von Brom 1 Mol. Bromwasserstoff abspaltet:



In Übereinstimmung mit der Bredtschen Regel kann weder im Campherchinon noch im Camphenilon die Enolisierung zustande kommen. Aus demselben Grunde reagiert Camphenilon nicht mit Natrium[2]); das betreffende Natriumenolat hat keine Existenzmöglichkeit. Nach dem hier Gesagten ist nicht daran zu zweifeln, daß die Konstitutionsformeln für Fenchene[3]) (XII und XIII) und die Formeln für Nitrosopinen und Pinylamin (XIV), die von Wallach unter Vorbehalt gegeben wurden:



XII XIII XIV

nicht aufrecht zu erhalten sind.[4])

In zwei früheren Abhandlungen[5]) habe ich an Hand von Kekuléschen Atommodellen gezeigt, daß eine beträchtliche Spannung in den Molekülen herrschen müßte, wenn es möglich wäre, die in dieser Abhandlung bisher aufgeführten Substanzen mit Kohlenstoffdoppelbindungen an den Brückenköpfen darzustellen. Der Ringschluß müßte hier in einer mittleren Lage zwischen *cis-* und *cis-trans*-Stellung erfolgen, die ich als *meso-trans*-Stellung bezeichnet habe. Wie die *cis-trans*-Camphersäure ein Anhydrid nicht zu bilden vermag, so ist auch die *meso-trans*-Dehydrocamphersäure (III) dazu nicht befähigt[6]), weil der Ab-

[1]) Lapworth, Soc. 85, 30 (1904); Kurt H. Meyer, A. 380, 212 (1911).

[2]) Ružička, B. 50, 1364 (1917), Fußnote 6.

[3]) Konr. Bartelt, Terpene und Campherarten, S. 91.

[4]) Wallach, A. 258, 346 (1890); 268, 197 (1892); 300, 287 (1898); Ružička u. Trebler, Helv. IV, 566 (1921).

[5]) A. 395, 26 (1913); J. pr. [2] 95, 134 (1917).

[6]) Siehe den experimentellen Teil.

Digitized by Google

stand der Carboxyle den zweiten Ringschluß unmöglich macht. Dagegen ist dieser *meso-trans*-Ringschluß zwischen *benachbarten* Kohlenstoffatomen im Cyclohexan sehr wohl möglich, wie die nachfolgende Auseinandersetzung zeigen wird.

Sachse[1]) hat darauf hingewiesen, daß im Trimethylen-, Tetramethylen- und Pentamethylen-Ring die Ablenkung der Valenzrichtungen von der Geraden und damit die Spannung dann am geringsten ist, wenn die Schwerpunkte der Ringkohlenstoffe in einer Ebene liegen. Gemäß A. v. Baeyers Auffassung, der sich die meisten Chemiker bisher angeschlossen haben, sollen auch im Hexamethylen die sechs Ringkohlenstoffe in einer und derselben Ebene angeordnet sein, obgleich dabei eine Valenzablenkung von 5°16′ nach der Außenseite des Ringes erfolgen müßte.

Sachse nimmt dagegen für das Hexamethylen zwei Normalkonfigurationen an, welche ohne jede Spannung sind:

1. eine starre symmetrische Konfiguration,
2. eine labile, zwischen zwei Endpunkten spannungslos drehbare Konfiguration.

Da diese beiden Konfigurationen die Existenz einer größeren Zahl von isomeren Derivaten des Hexamethylens voraussetzen, als tatsächlich bekannt sind, so fand die Sachsesche Theorie zugunsten der Bayerschen Auffassung zunächst fast allgemeine Ablehnung. Mohr[2]) machte, um diesen Widerspruch zu beseitigen, die Annahme, daß die beiden Sachseschen Formen durch Umklappen (Version) leicht ineinander übergehen können und dadurch wie eine einzige Form erscheinen.

Wir wollen für unsere weitere Betrachtung der Hexamethylen-o-dicarbonsäuren die zweite Konfiguration des Sachseschen Modells[3]) zugrunde legen. Dieses Modell ist zwischen zwei Endpunkten spannungslos drehbar. Bei der Drehung

---

[1]) B. 23, 1363 (1890); Z. phys Ch. 10, 203 (1892); 11, 185 (1893).

[2]) J. pr. 98, 318 (1918); vgl. A. Werner u. E. Conrad, B. 32, 3046 (1899); Schrauth u. Göring, B. 56, 1900 (1923); Meerwein, A. 104, 168 (1922); Merling, A. 278, 54 (1893); von Weinberg, Kinetische Theorie der Kohlenstoffverbindungen, S. 48, Braunschweig. Vieweg & Sohn, 1914.

[3]) Man konstruiert dieses Modell zweckmäßig in der Art, daß man die sechs Tetraeder, welche aus hartem Holz hergestellt sein müssen, an je zwei ihrer Ecken durch eingelassene Stricknadeln eng miteinander verbindet und die Kugeln, welche die Wasserstoffe im Hexamethylen darstellen, mit kleinen Schrauben befestigt, so daß sie ausgewechselt werden können; Abbildung auf S. 112 der Studie über die räumliche Konfiguration des Camphers und einiger seiner wichtigsten Derivate von J. Bredt (Aus der Festschrift Ad. Wüllner gewidmet zum 70. Geburtstag, 13. Juni 1905), Verlag von B. G. Teubner, Leipzig. Der Verfasser ist gern bereit, auf Anfrage gegen Einsendung des Portos die Schrift zuzuschicken.

Digitized by Google

gehen je zwei an benachbarten Kohlenstoffen in *cis-trans*-Stellung befindliche Wasserstoffe in die *meso-trans*-Stellung über, um dann bei weiterer Drehung in die *cis-trans*-Stellung zurückzukehren.[1]) Ich bezeichne daher als die *meso-trans*-Stellung von *cis-trans*-Substituenten an 1,2 Kohlenstoffen des beweglichen Hexamethylenringes die mittlere Lage mit kleinstem Abstand der Substituenten, welche beim Wendepunkt der Drehung eingenommen wird.

Das Tetrahydrobenzol mit einer doppelten Kohlenstoffbindung ist, worauf bisher noch nicht hingewiesen wurde, ebenfalls, aber nur teilweise und beschränkt um die Tetraederachsen drehbar, das Dihydrobenzol mit zwei doppelten Bindungen ist starr, wie das Benzol.

Folgt man dem Leitsatz der Stereochemie, der die Grundlage der ganzen Konfigurationsbestimmung bildet: „*daß intramolekulare Reaktionen, im besonderen solche, die zu einem intramolekularen Ringschluß führen, um so leichter erfolgen, je benachbarter die den Ringschluß vermittelnden Gruppen im Molekül sind*“[2]), so kommt für die mit Hexamethylen kondensierten Ringe neben der *cis*- nur die *meso-trans*-Stellung, aber nicht die *cis-trans*-Stellung in Betracht; denn die *ortho*-ständigen Kohlenstoffe des an das Hexamethylen angeschlossenen zweiten Ringes sind in der *meso-trans*-Stellung näher zusammengerückt als in der *cis-trans*-Stellung, so daß der um die Valenzachsen bewegliche Hexamethylenring sich nach obigem Leitsatz in die begünstigte *meso-trans*-Lage einstellen muß.

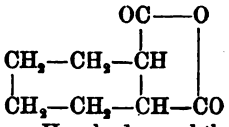
In den Anhydriden der hydrierten Phthalsäuren hat man es mit einer Kombination von einem Kohlenstoff-Sechsring mit einem fünfgliedrigen, sauerstoffhaltigen Ring zu tun, welche in *ortho*-Stellung aneinander gefügt sind. Diejenigen Anhydride dieser Reihe, welche man bisher allgemein als *cis-trans*-Anhydride bezeichnet hat, tragen diesen Namen zu Unrecht, sie sind als *meso-trans*-Anhydride aufzufassen, die sich zu *cis-trans*-Säuren aufspalten und beim Erhitzen in die *cis*-Anhydride umlagern lassen.

---

[1]) In der zweiten von **Sachse** angenommenen stabilen, symmetrischen Konfiguration des Hexamethylens gibt es für *ortho*-Substituenten nur die *meso-trans*-Stellung.

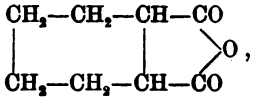
[2]) **A. Werner**, Lehrbuch der Stereochemie, S. 166.

Digitized by Google

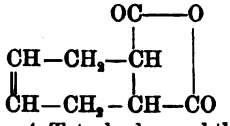
XV 

meso-trans-Hexahydro-o-phthalsäure-anhydrid, Schmelzp. 140°

210—220° →

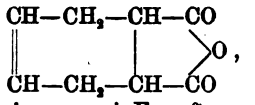


isomere *cis*-Form[1]), Schmelzp. 32°

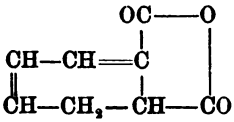
XVI 

meso-trans-Δ_4-Tetrahydro-o-phthalsäure-anhydrid, Schmelzp. 140°

→

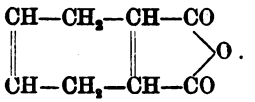


isomere *cis*-Form[2]), Schmelzp. 58°.

XVII 

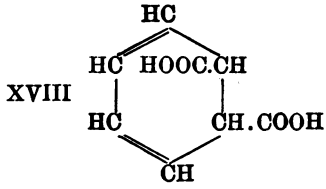
meso-trans-$\Delta^{2,4}$-Dihydro-o-phthalsäure-anhydrid, Schmelzp. 103°

→



cis-$\Delta^{1,4}$-Dihydro-o-phthalsäure-anhydrid, Schmelzp. 134°

Der Ring in der *cis-trans* $\Delta^{3,5}$-Dihydro-o-phthalsäure (XVIII) ist starr und daher nicht in die *meso-trans*-Stellung zu drehen.

XVIII 

Diese Säure[3]) *ist eine echte cis-trans-Säure und gibt als solche kein Anhydrid*, sie geht mit Essigsäureanhydrid in das Anhydrid der *cis*-Form, Schmelzpunkt 99° über.

Es gibt also im Sechsring zwei Arten von *meso-trans*-Stellungen:

1. Die *meso-trans*-Stellung an einfach gebundenen Kohlenstoffatomen, wie sie Hexahydro-o-phthalsäure-anhydrid (XV) und Δ^4-Tetrahydro-o-phthalsäure-anhydrid (XVI) zeigen.

2. Die *meso-trans*-Stellung an doppelt gebundenen Kohlenstoffen, wie sie im $\Delta^{2,4}$-Dihydro-o-phthalsäure-anhydrid (XVII) vorliegt.

Andererseits sind analog der *cis-trans* $\Delta^{3,5}$-Dihydro-o-phthalsäure (XVIII) folgende 1,2-Dicarbonsäuren mit starren Ring-

[1]) Baeyer, A. 258, 214 (1890).
[2]) A. 269, 202 (1892).
[3]) Baeyer, A. 269, 161 u. 204 (1892).

Digitized by Google

systemen in der *cis-trans*-Form nicht befähigt, Anhydride zu bilden, nämlich: *cis-trans*-Trimethylen- und *cis-trans*-Tetramethylen-1,2-Dicarbonsäure.

Um so bemerkenswerter ist die Angabe von W. H. Perkin, daß die *cis-trans*-Pentamethylen-1,2-dicarbonsäure als starres ebenes Ringsystem aus der Reihe herausfallen und ein Anhydrid geben soll. Perkin[1]) geht von der Voraussetzung aus, daß die *trans*-Pentamethylen-o-dicarbonsäure nach Baeyers Theorie der *trans*-Hexahydro-o-phthalsäure entspricht und daher wie diese zur Anhydridbildung befähigt sein muß. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es ihm, auf folgende Weise das gewünschte Anhydrid zu erhalten.

Die reine *cis-trans*-Pentamethylendicarbonsäure wurde mit dem zehnfachen Gewicht von Essigsäureanhydrid 25 Minuten lang unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde das Produkt in kleine Wurtzsche Flaschen gebracht, unter 200 mm Druck auf 120° erhitzt und ein langsamer Strom sorgfältig getrockneter Luft hindurchgesogen, bis der Überschuß an Essigsäureanhydrid vollständig entfernt war. Der leicht bräunlich gefärbte Rückstand gab bei der Analyse Zahlen, welche auf das Anhydrid stimmten. In seinen Eigenschaften unterscheidet sich dieses ölförmige[2]) „*cis-trans*-Anhydrid" in vielen Beziehungen von dem prachtvoll krystallisierenden Anhydrid der *cis*-Säure, es löst sich z. B. sehr schnell und unter Aufbrausen in Natriumcarbonat und wenn es auf einem Uhrglase der Luft ausgesetzt wird, so wird es zu einem festen Kuchen, der in der Hauptsache aus *trans*-Säure besteht. Das *cis*-Anhydrid andererseits ist an der Luft beständig und löst sich nur sehr langsam in Soda.

Das ganze Verhalten des Perkinschen *cis-trans*-Anhydrides erweckt den Anschein, daß diese Verbindung zu den anormalen hochmolekularen Anhydriden gehört, wie solche Einhorn[3]), sowie Staudinger und Ott[4]) aus Dimethyl- und Diäthylmalonsäure, John Bucher und W. Clifton-Slade[5]) durch Anhydrisieren der Tere- und Isophthalsäure mit Essigsäureanhydrid erhalten haben. Wir stellten daher aus der vor-

---

[1]) Journ. chem. Soc. 65, 572, 980 (1894).

[2]) In „Beilstein"-Ergänzungsband I, S. 332 (3. Aufl.) wird der Schmelzpunkt dieses Anhydrids zu 160° angegeben (= Schmelzpunkt der freien Säure). Dieser Irrtum ist auch in das Lehrbuch der Stereochemie von A. Werner (S. 167) übergegangen.

[3]) A. 359, 150 (1908).

[4]) B. 41, 2208 (1908); 53, 1084 (1920).

[5]) Journ. Americ. Chem. Soc. 31, 1319 (1909).

Digitized by Google

erwähnten Dehydrocamphersäure (III) das anormale Anhydrid vermittelst Essigsäureanhydrid dar und gelangten dabei zu der Überzeugung, daß das Perkinsche Anhydrid von derselben abnormen Art sei, wie der von uns untersuchte Stoff. Solche Anhydride sind entweder ölförmig, wie das Perkinsche Produkt oder amorphe Substanzen, wie die Anhydride der Iso- und Terephthalsäure oder spröde, glasige Körper, wie das Anhydrid der Dehydrocamphersäure, und bilden bei der Behandlung mit Wasser oder Alkalien die zugehörigen Säuren zurück. Trifft die von mir gemachte Annahme für das Perkinsche Anhydrid zu, so sind bislang überhaupt keine *cis-trans*-Anhydride zweibasischer Säuren bekannt.

Auch das „*cis-trans*" Hexahydrohomophthalsäure-anhydrid[1]) und das „*cis-trans*" Dekahydronaphthalin[2]) sind *meso-trans*-Verbindungen, die aber zum Unterschied von den bisher aufgeführten Ringen in dieser *meso-trans*-Lage keine Spannung im Molekül aufweisen. Daß es fumaroide und maleïnoide Formen von Doppelringen mit annähernd gleicher Spannung im Molekül geben muß, ist wohl zuerst von mir für das Modell des ringhomologen Camphers[3]) angenommen worden.

Experimenteller Teil.

Über polymere Anhydride der Dehydrocamphersäure.

(Mitbearbeitet von *Hans Thouet* und *Josef Schmitz.*)

Die Dehydrocamphersäure wurde nach der früher gegebenen Vorschrift[4]) dargestellt. Wird die Säure längere Zeit mit Acetylchlorid erhitzt, so entsteht in der Hauptmenge das Chlorid der Dehydrocamphersäure. Nach dem Abdestillieren des Acetylchlorids im Vakuum bleibt eine sirupöse Masse zurück, die vorübergehend unlöslich in kohlensaurem Natron ist und ein gemischtes Anhydrid der Essigsäure mit Dehydrocamphersäure

---

[1]) Windaus, Hückel und Revery, B. **56**, 91 (1923).

[2]) Hückel, Nachricht. der Ges. der Wissensch. zu Göttingen 23. März 1923.

[3]) Bredt, Wüllner-Festschrift, a. a. O., S. 110.

[4]) B. **35**, 1286 (1902); A. **395**, 26 (1913).

Digitized by Google

darstellt.[1]) Destilliert man die Dehydrocamphersäure (Formel III, S. 2) unter gewöhnlichem Druck, so geht sie in das gut krystallisierende Anhydrid einer isomeren Säure, der Isodehydrocamphersäure (Formel IV, S. 2), über.

Wir haben uns bemüht, auch die Dehydrocamphersäure in ihr einfaches Anhydrid überzuführen, aber ohne Erfolg. Läßt man auf Dehydrocamphersäurechlorid dehydrocamphersaures Silber einwirken, so erhält man ein amorphes Doppelanhydrid, welches in Benzol löslich ist. Behandelt man Dehydrocamphersäure mit Essigsäureanhydrid, so entsteht zunächst ein gemischtes Essigsäure–Dehydrocamphersäure-anhydrid. Beim Erhitzen geht es unter Abspalten von Essigsäureanhydrid in ein polymeres glasiges Anhydrid über, welches in Benzol und Äther unlöslich ist und bei höherem Erhitzen zu Isodehydrocamphersäure-anhydrid umgelagert wird.

1. Einwirkung von dehydrocamphersaurem Silber auf Dehydrocamphersäure-chlorid.[2])

2 g Dehydrocamphersäurechlorid und 4,5 g dehydrocamphersaures Silber (1 g Überschuß) wurden, mit trockenem Äther gemischt, 6 Stunden im geschlossenen Rohr im siedenden Wasserbad erhitzt. Jede halbe Stunde wurde das Rohr kräftig geschüttelt, da sonst das Silbersalz zusammenbackt und sich nicht umsetzt. Dann wurde der Äther abfiltriert und der Rückstand wiederholt mit Äther ausgewaschen. Beim Abdestillieren blieb eine dicke, ölige Flüssigkeit, die nach längerem Erwärmen im Vakuum auf dem Wasserbade zu einer gallertartigen Masse erstarrte. Das entstandene Dianhydrid war schwach chlorhaltig. Es wurde durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit niedrig siedendem Petroläther gereinigt. Es fällt als schleimige Masse aus. Beim Erhitzen wird das Produkt bei 120° harzartig, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu

[1]) Auch die 3-Methyl-cyclopropen-1,2-dicarbonsäure $HO_2C.CH—C.CO_2H$ (mit Doppelbindung zu $C.CH_3$) vermag kein einfaches Anhydrid zu bilden. Bei der Behandlung mit Acetylchlorid geht sie in ein gemischtes Anhydrid über [Feist, A. **436**, 140, 142 (1924)]. Demnach würde die Bredtsche Regel auf ungesättigte Dicarbonsäuren des Dreirings zu übertragen sein.

[2]) A. **395**, 44, 45 (1913).

Digitized by Google

zeigen. Es wurde in einer Kekuléschen Ente im Vakuum bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen:

0,1787 g, 0,1467 g Subst.: 0,4348 g, 0,3573 g CO_2, 0,1092 g, 0,0885 g H_2O.

$C_{20}H_{24}O_6$ Gef. C (66,64) *−0,12 −0,2* H (6,71) *−0,02 +0,05.*

2. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dehydrocamphersäure.

a) *Diacetat.*

In einem Kolben mit angeschmolzener Vorlage wurden 10 g Dehydrocamphersäure in frisch destilliertem Essigsäureanhydrid gelöst und längere Zeit digeriert. Dann wurde im Vakuum die gebildete Essigsäure und das überschüssige Anhydrid abdestilliert. Im Kolben blieb ein dickes, gelbes Öl zurück. Um die letzten Anteile von Essigsäureanhydrid zu entfernen, wurde das Produkt 2 Stunden im Vakuum von 11 mm auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das Öl zu einer gallertartigen sirupösen Masse erhärtete. Es zeigte folgende Eigenschaften: In Ligroin (Siedep. 70—100°) war es unlöslich. In Chloroform und Benzol löst es sich leicht; bei wochenlangem Stehen an der Luft erstarrt es. Eine kleine Menge wurde für die Analyse in Benzol gelöst, letzteres im Vakuum abgedampft und das zurückbleibende Produkt mehrere Tage im Vakuum getrocknet, bis das Gewicht konstant war.

0,1266 g Subst.: 0,2776 g CO_2, 0,0772 g H_2O.

$C_{14}H_{18}O_6$ Gef. C (59,55) *+0,37* H (6,42) *+0,36.*

b) *Hochmolekulares Polyanhydrid.*

Wird das Diacetat im Ölbade im Vakuum auf 150° erhitzt, so spaltet es Essigsäureanhydrid ab, wobei der gallertartige Körper zu einer undurchsichtigen festen Masse erstarrt. Nach 8-stündigem Erhitzen destillierte kein Essigsäureanhydrid mehr über. Der zurückbleibende Stoff war gelblich, hatte glasige Konsistenz und war sehr spröde; er war in Benzol und anderen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich. Eine Probe des im Mörser fein gepulverten Polyanhydrids wurde zur Analyse bei 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1639 g Subst.: 0,3961 g CO_2, 0,0958 g H_2O.

$(C_{20}H_{24}O_6).x$ Gef. C (66,64) *−0,4* H (6,71) *−0,02.*

Digitized by Google

3. Isodehydrocamphersäure-anhydrid.

Wird das hochmolekulare Anhydrid im Vakuum über 150° erhitzt, so zersetzt es sich vollständig zu Isodehydrocamphersäure-anhydrid.

Folgendes Verfahren erwies sich dabei als das beste. In einem Destillierkolben mit Kragen[1]) wurde das Anhydrid im Vakuum von 11 mm auf 150° erhitzt und die Temperatur allmählich auf 200° gesteigert. Schon bei 160° hatten sich in dem Ansatz des Kolbens Krystalle gebildet; bei 210° schmolz die Masse und sublimierte stark. Nach 3—4 Stunden war die Zersetzung beendigt. Durch vorsichtiges Erwärmen mit der Flamme wurde das gebildete Anhydrid in die Vorlage getrieben und konnte nach dem Erkalten leicht mit dem Spatel herausgenommen werden. Im Kolben blieb nur wenig harziger Rückstand. Das Rohprodukt zeigte den Schmelzp. 180°; nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin stieg er auf 184°. Eine kleine Probe wurde mit Wasser gekocht. Die gebildete Isodehydrocamphersäure krystallisierte in derben Krystallen, Schmelzpunkt 181°. 4 g Dehydrocamphersäure gaben 3,1 g Isodehydrocamphersäureanhydrid (Ausbeute = 86 Proc. d. Th.).

0,1682 g Subst.: 0,4100 g CO_2, 0,0988 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_3$ Gef. C (66,64) — *0,16* H (6,71) — *0,12.*

[1]) Die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium; von R. Anschütz und H. Reitter, S. 42, Fig. 34. Bonn, Friedr. Cohen.

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.]

Studien in der Thiophenreihe.[1]

XVII. Die Darstellung des Thiophenisologen des Cocains;

von *Wilhelm Steinkopf* und *Walter Ohse.*

(Eingegangen am 4. Februar 1924.)

Über die pharmakologische Wirkung des Thiophens und seiner Abkömmlinge ist nicht allzuviel bekannt, obwohl nach Fränkel[2]) gerade von ihnen besondere Wirkungen zu erwarten wären. Uns interessierte, inwiefern die pharmakologische Wirkung bei Alkaloiden verändert wird, wenn an Stelle der in ihnen befindlichen *Phenyl*gruppe der *Thienyl*rest eintritt. Im folgenden beschreiben wir als erstes und besonders einfaches Beispiel den *2-Thenoyl-ekgoninmethylester*, kurz *Thiophen-cocain* genannt. Zugleich sollte an diesem ersten optisch aktiven Thiophenderivat der Einfluß des Ersatzes von Phenyl durch Thienyl auf die optischen Eigenschaften untersucht werden.

Die Methode der Darstellung ergab sich von selbst. Es mußte entweder Ekgonin-methylester thenoyliert, oder Thenoylekgonin methyliert werden. Für beide Fälle wurde das *Chlorid* bzw. *Anhydrid* der *2-Thiophensäure* benötigt, für die es eine gute Darstellungsmethode nicht gab. Denn die *Oxydation* von *Thiophenhomologen* oder von *Aceto-* oder *Propiothienon*[3]) ergibt nur mäßige Ausbeuten, und die Einwirkung von *Kohlendioxyd* auf *2-Thienyl-*

[1]) XV. u. XVI. Mitteilungen: A. **430**, 41, 78 (1923).

[2]) Arzneimittelsynthese. III. Aufl. **1912**, 681. Literatur über pharmakologische Wirksamkeit von Thiophen und Derivaten: Heffter, Arch. f. d. ges. Physiologie **39**, 420. — V. Meyer, Die Thiophengruppe, Braunschweig **1888**, 26. — Spiegler, Therap. Mon. **6**, 66 (1892); C. Bk. **12**, 196 (1892). — Nardelli, Arch. d. farmacol sperim 7, 69 (1908); C. **1908**, I, 1572. — Paolini, G. ch. **37**, I, 58 (1907); C. **1907**, II, 359. — Jaffé u. Levy, B. **21**, 3458 (1888). — Scheibler, B. **48**, 1815 (1915); **49**, 2595 (1916). — Hartmann u. Wybert, Helv. chim. acta **2**, 60 (1919).

[3]) V. Meyer, Die Thiophengruppe, Braunschweig 1888, S. 189.

Digitized by Google

magnesiumjodid[1]), die zwar die Thiophensäure in guter Ausbeute liefert, ist wegen der unbefriedigenden Ausbeute des zudem teuren 2-Jodthiophens nicht zweckmäßig. Wir versuchten zuerst die schon von Karrer, Beckmann und Zeller[2]) durchgeführte Darstellung von *2-Thiophen-nitril* aus 2-Thienylmagnesiumbromid und Bromcyan bei Gegenwart von Aluminiumchlorid quantitativer zu gestalten, erhielten aber im besten Falle Ausbeuten von 23 Proc. der Theorie. Übrigens haben wir bei dieser Gelegenheit durch Verseifung des Nitrils zur 2-Thiophensäure vom Schmelzp. 126,5° festgestellt, daß das auf diesem Wege entstandene Nitril die 2-Verbindung ist, eine Frage, die Karrer, Beckmann und Zeller offen gelassen haben.

Die Ausbeute an Nitril versuchten wir dann durch Einwirkung von *Chlor-*, *Brom-* und *Jodcyan* auf Thienyl-magnesiumbromid zu verbessern. Grignard[3]), der die Methode in anderen Fällen angewandt hat, fand in den von ihm untersuchten Beispielen, daß Jodcyan kein Nitril, sondern Aryljodid und -bromid, Bromcyan wenig Nitril neben Arylbromid, und Chlorcyan in der Hauptsache Nitril liefert. Beim Thiophen liegen die Verhältnisse analog: Nur mit Chlorcyan konnte Nitril in erheblicherer Menge, allerdings nur in einer Ausbeute von 62 Proc. erhalten werden. Schließlich haben wir die in der gleichen Arbeit von Grignard durchgeführte Einwirkung von *Cyan* bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf das Thiophen angewandt, und zwar unter den verschiedensten Bedingungen. Nitril erhielten wir aber nur in einer Ausbeute von 35 Proc. Als Nebenprodukt entstand dabei *2,2'-Dithienyl.*[4])

Die beste Darstellungsmethode der 2-Thiophensäure fanden wir in einer Modifikation des Schlenk-Ochsschen Verfahrens, indem wir das teure Jodthiophen durch das billigere und nach dem Verfahren des einen von uns[5]) aus Bromcyan und Thiophen leicht darstellbare Bromthiophen ersetzten. Beim Einleiten von Kohlendioxyd entsteht die Säure mit einer Ausbeute von 90 bis 95 Proc.

---

[1]) Schlenk u. Ochs, B. 48, 679 (1915).

[2]) Helv. chim. acta 2, 482 (1919); 3, 261 (1920).

[3]) Grignard, Bellet u. Courtot, A. ch. (IX); 12, 364 (1919).

[4]) Auch die Formiatschmelze von thiophen-sulfonsaurem Natrium haben wir versucht, doch ohne Erfolg. Bei der Gelegenheit arbeiteten wir eine Vorschrift zur Sulfonierung von Thiophen *ohne* Lösungsmittel (vgl. V. Meyer, a. a. O. S. 111) aus, die die Sulfonsäure mit 70—76 Proc. Ausbeute zu gewinnen gestattet.

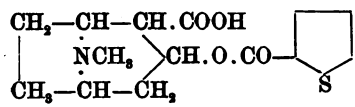
[5]) Steinkopf, A. 430, 98 (1923).

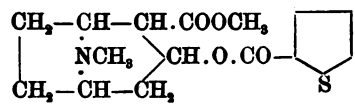
Digitized by Google

Die Verhältnisse liegen also hier anders als in der Benzolreihe; dort wird Benzoesäure, die aus *Phenyl-magnesiumjodid* in guter Ausbeute entsteht[1]), aus dem *Bromid* nach G. Schroeter[2]) nur in ganz untergeordneter Menge erhalten. Hauptprodukt ist neben etwas Benzophenon das Triphenylcarbinol.

Das 2-Thenoylchlorid eignet sich nicht zur Thenoylierung von Ekgonin. *2-Thiophensäure-anhydrid* war nicht bekannt. Beim Erhitzen von *Thenoylchlorid* mit *Bleinitrat* analog der Darstellung von Benzoesäureanhydrid nach Lachowicz[3]) entsteht es nur in geringer Menge; auch die Gewinnung aus *Thenoylchlorid* und *thiophensaurem Natrium* war nicht befriedigend. Dagegen konnte es durch Erhitzen von *Thiophensäure* mit *Essigsäureanhydrid* in Toluol leicht mit einer Ausbeute von 93 Proc. erhalten werden.

Der Weg zum Thiophen-cocain über den Ekgoninmethylester erwies sich als nicht gut gangbar. So wurde analog der Darstellung des Benzoyl-ekgonins nach Liebermann u. Giesel[4]) das *2-Thenoyl-ekgonin* (I) aus Thiophensäure-anhydrid mit Ekgonin mit 62 Proc. Ausbeute dargestellt. Es ähnelt dem Benzoyl-ekgonin insofern, als es ebenfalls mit Krystallwasser krystallisiert. Auch die Schmelzpunkte, die ja im allgemeinen in der Benzol- und Thiophenreihe stark auseinandergehen, sind hier ziemlich die gleichen (Benzoyl-ekgonin wasserhaltig 87°, wasserfrei 195°; Thenoyl-ekgonin wasserhaltig 94°, wasserfrei 186°).


(I)


(II).

Zur Darstellung des *2-Thenoyl-ekgoninmethylesters* (II) wurde analog dem Verfahren von Merck[5]) in der Benzolreihe das Thenoyl-ekgonin in methylalkoholischer Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt. Mit Soda ließ sich die freie Base — das *Thiophen-cocain* — ausfällen.

Auch hier ähneln die Schmelzpunkte sowohl der freien Base (107°) sowie insbesondere des Chlorhydrats (184,5°) auffallend denen des Cocains (98°) und dessen Chlorhydrat (181,5°). Durch Pikrat und Platinchlorid-Doppelsalz wurde das Thiophen-cocain näher charakterisiert.

---

[1]) Zelinsky, B. **35**, 2692 (1902). [2]) B. **36**, 3005 (1903).
[3]) B. **17**, 1281 (1884). [4]) B. **18**, 2952 (1885).
[5]) B. **18**, 2264 (1885).

Digitized by Google

Die *optische Prüfung* in Chloroform ergab für das Thiophen-cocain folgende Werte:

in 7-proc. Lösung $[\alpha]_D^{17,5^\circ} = -17{,}49^\circ$;

in $3^1/_2$-proc. Lösung $[\alpha]_D^{17,5^\circ} = -19{,}07^\circ$.

Antrick[1]) fand für Cocain, ebenfalls in Chloroform, $[\alpha]_D^{20^\circ} = -(15{,}827 + 0{,}005848.q)$. Daraus ergibt sich

für 7-proc. Lösung $[\alpha]_D^{20^\circ} = -16{,}37^\circ$;

für $3^1/_2$-proc. Lösung $[\alpha]_D^{20^\circ} = -16{,}39^\circ$.

An sich ist also der Einfluß des Ersatzes des Benzolkernes durch den Thiophenkern nicht bedeutend; die Linksdrehung wird ein wenig verstärkt. Indessen erwies sich das Drehungsvermögen des Thiophen-cocains im Gegensatz zum Cocain als stark abhängig von der Konzentration.

Die *pharmakologische Prüfung* des Thiophencocain-chlorhydrats hat Herr Prof. F. Flury-Würzburg liebenswürdiger Weise durch seinen Assistenten Dr. Steidle vornehmen lassen, wofür wir ihm verbindlichst danken. Er teilt darüber vorläufig folgendes mit: Die Substanz besitzt wie das Cocain stark lokal-anästhetische Wirkung. Am Kaninchenauge rufen $^1/_2$ bis 1-proc. Lösungen Herabsetzung der Sensibilität bis zur vollständigen Anästhesie der Hornhaut hervor. Dabei wurde in einigen Fällen schwache Reizwirkung (Rötung der Bindehaut und verstärkte Schleimsekretion) beobachtet. Beim intrakutanen Quaddelversuch an der menschlichen Haut ergab die $^1/_2$-proc. Lösung sofort eintretende Empfindungslosigkeit von etwa 10 Minuten langer Dauer. Auch an der Schleimhaut der Lippen und der Zungenspitze erzeugen konz. Lösungen Anästhesie, der leichte Reizerscheinungen (Brennen usw.) vorangehen. Das Vergiftungsbild an Wasserfröschen ist der Cocainwirkung ähnlich (Lähmungserscheinungen, Steigerung der Reflexerregbarkeit, Streckkrämpfe der Hinterbeine). An weißen Mäusen und Fröschen erweist sich das Präparat weniger giftig als Cocain.

Für die Ausführung der Mikroanalysen sind wir Herrn Dr. Boëtius dankbar.

Versuche.

2-Thiophen-sulfonsäure.

30 g Thiophen werden unter sehr kräftigem Rühren in 200 g auf 30° (Innentemperatur) erwärmte 95-proc. Schwefelsäure im Laufe von 3—4 Minuten gegeben, wobei durch Kühlung dafür gesorgt wird, daß die Temperatur 40° nicht übersteigt. 5 Minuten nach Beginn des Zugebens wird das Rühren unterbrochen (wobei sich keine ölige Schicht mehr auf dem rotbraunen Reaktionsgemisch befinden darf) und das Gemisch in 1 kg zerstoßenes Eis eingerührt. In bekannter Weise wird auf das Kalksalz

[1]) B. **20**, 321 (1887).

Digitized by Google

aufgearbeitet und dessen Lösung bis zur Trockne eingedampft, um harzige Beimengungen, die weder mit Tierkohle noch durch Ausäthern zu entfernen sind, zu beseitigen; bei erneutem Lösen des Kalksalzes bleiben sie dann als schwärzliche Masse zurück. Aus dem Kalksalz wurde mit Soda das Natriumsalz in Ausbeuten von 69—76 Proc. der Theorie erhalten. Zur Analyse wurde das Bleisalz dargestellt.

0,3871 g Subst.: 0,2123 g $PbSO_4$.

$C_8H_6O_6S_4Pb.H_2O$ Ber. Pb 37,56 Gef. Pb 37,47.

2-Thiophen-nitril.

1. 13 g *2-Bromthiophen* in 30 g Äther wurden mit 2,5 g Magnesium in 250 ccm Äther grignardiert; dazu wurde eine Lösung von 5 g *Chlorcyan* in 50 ccm Äther unter Kühlung und Schütteln gegeben. Die Reaktion verlief sehr heftig. Die Lösung wurde unter öfterem Schütteln etwa 1 Stunde sich selbst überlassen, mit Eiswasser und verdünnter Salzsäure zersetzt und wie üblich aufgearbeitet. Beim Rektifizieren gingen bei 140—160° 1,4 g *2-Bromthiophen* (nachgewiesen durch die HgCl-Verbindung) und bei 190—195° 4,9 g = 62 Proc. der Theorie *2-Thiophen-nitril* über.

Mit *Bromcyan* wurden auf analoge Weise aus 10 g Bromthiophen nur 0,8 g Nitril erhalten und 5,1 g Bromthiophen zurückgewonnen. *Jodcyan* lieferte zur Hauptsache nur Bromthiophen neben Spuren von Jodthiophen.

2. In eine aus 13 g *2-Bromthiophen* und 2,2 g Magnesium in 120 ccm Äther dargestellte Lösung von Thienyl-magnesiumbromid wurde bei einer Temperatur von −12 bis −6° in $^3/_4$ Stunden *Cyangas* (aus 125 g $CuSO_4$ in 250 g Wasser und 125 g KCN in 235 g Wasser) in lebhaftem Strome eingeleitet. Das Reaktionsgemisch färbte sich zunächst lichtbraun; plötzlich trat Trübung und Schichtenbildung ein. Die obere Schicht wurde fast farblos; die Gefäßwände bedeckten sich mit einem citronengelben Niederschlag. Die untere Schicht bildete ein tiefbraunes Öl, das an Menge zunahm und schließlich zu einer schmierigen Masse erstarrte. Es wurde noch $^1/_2$ Stunde gelinde gekocht, mit Eiswasser und verdünnter Salzsäure zersetzt, überschüssige Säure mit Kalk neutralisiert und mit Wasserdampf abgeblasen, wobei die Vorlage gewechselt wurde, als ein krystalliner Körper überzugehen begann. Das erste Destillat wurde ausgeäthert und der Verdampfungsrückstand der getrockneten Ätherlösung rektifiziert. Er lieferte bei etwa 196° siedendes (noch etwas Bromthiophen enthaltendes) *Thiophennitril* in wechselnder Ausbeute, die in *einem* Falle 50 Proc. erreichte, meist aber erheblich geringer war.

Digitized by Google

Der zum Schluß mit Wasserdampf übergehende, feste, grünliche Körper zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 88° des *2,2'-Dithienyl-ketons*:

0,1612 g Subst.: 0,3257 g CO, 0,0441 g H_2O.

$C_9H_6OS_2$	Ber.	C 55,67	H 3,09
	Gef.	„ 55,12	„ 3,06.

2-Thiophensäure.

56 g *2-Bromthiophen* wurden mit 14 g Magnesium in 500 ccm Äther grignardiert, die Lösung unter Vermeidung des Zutritts von Luftfeuchtigkeit in einen Rundkolben filtriert und in mäßig schnellem Tempo getrocknetes Kohlendioxyd eingeleitet. Nach $^1/_4$ Stunde war die Reaktion anscheinend beendet; trotzdem wurde noch $^1/_2$ Stunde eingeleitet, dann mit Eis zersetzt, der Äther mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand filtriert, eingeengt und durch Ansäuern die *Thiophensäure* ausgefällt. Ausbeute 41 g = 93 Proc. der Theorie. Schmelzp. 123—124°.

Die so erhaltene Säure ist zuweilen durch geringe Mengen eines indigoblauen Körpers verunreinigt, der ebenfalls in Alkali löslich ist und mit Säuren wieder ausfällt. Seine Löslichkeit in heißem Wasser ist ähnlich der der Thiophensäure, so daß er durch Umkrystallisieren nicht entfernt wird. Wird aber das scharf abgesaugte Rohprodukt auf dem Büchnertrichter mit einer kalt gesättigten, auf 60—70° erwärmten Lösung reiner Thiophensäure behandelt, so nimmt diese beträchtliche Mengen der Säure auf, während von dem Fremdkörper nichts in Lösung geht. Beim Abkühlen krystallisiert dann völlig reine Thiophensäure von Schmelzp. 126—127° aus.

Bei der Wasserdampfdestillation der Thiophensäure ging gegen Schluß ein dunkelrotes Öl über, das zu Krystallen erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, Auswaschen und Abpressen mattrosa Krystalle vom Schmelzp. 32,5° und den Analysenwerten des *2,2-Dithienyls*:

0,1425 g Subst.: 0,2989 g CO_2, 0,0418 g H_2O.

$C_8H_6S_2$	Ber.	C 57,84	H 3,62
	Gef.	„ 57,22	„ 3,28.

Zuweilen entstanden davon nur Spuren.

2-Thiophensäure-anhydrid.

34 g *2-Thiophensäure* wurden mit 70 g sorgfältig gereinigten Essigsäureanhydrids und 85 g Toluol 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Unter Anwendung eines Kugelaufsatzes wurde der größte Teil des Toluols, Essigsäureanhydrids und entstandener

Digitized by Google

Essigsäure unter Atmosphärendruck abdestilliert, der Rest im Vakuum entfernt. Dann stieg die Temperatur rasch an, und bei 218—220° (15 mm) ging der gesamte Rückstand als fast völlig farbloses Öl über, das in der Vorlage zu einer weißen, strahlig krystallinen Masse vom Schmelzp. 62° erstarrte. Ausbeute: 27 g = 93 Proc. der Theorie. Aus Petroläther krystallisiert das *2-Thiophensäure-anhydrid* in schönen weißen Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

0,1498 g Subst.: 0,2724 g CO_2, 0,0344 g H_2O.

$C_{10}H_6O_3S_2$	Ber.	C 50,42	H 2,52
	Gef.	„ 49,87	„ 2,58.

Äther löst das Anhydrid sehr leicht, auch in Methyl- und Äthylalkohol sowie Chloroform ist es, wenigstens in der Wärme, erheblich löslich. Petroläther löst auch in der Wärme nur wenig.

2-Thenoyl-ekgonin (Formel I).

3 g *Ekgonin* wurden in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und dazu unter Erhitzen auf dem Wasserbade innerhalb 20 Minuten 3,9 g *2-Thiophensäure-anhydrid* gegeben. Bei öfterem Schütteln trat nach etwa $^3/_4$ Stunden Reaktion ein, kenntlich am Verschwinden der beiden zuerst entstandenen Schichten. Es wurde noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Das dunkelbraune, hoch viscose Produkt wurde durch längeres Schütteln auf dem Wasserbade in dem gleichen Volumen Wasser gelöst und durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther von unverbrauchtem Thiophensäure-anhydrid und entstandener Thiophensäure befreit. Die wäßrige Schicht erstarrte dann zu einem Brei weißer Krystalle. Sie wurden scharf abgesaugt, mit Äther gewaschen, getrocknet und zur Entfernung von nicht in Reaktion getretenem Ekgonin nach dem Pulvern im Soxhlet erschöpfend mit Benzol extrahiert. Schon beim Abkühlen fiel aus dem Benzol das *2-Thenoyl-ekgonin* als schön krystallines Produkt aus, dessen Menge sich beim Einengen noch vermehrte. Der letzte Rest wurde durch völliges Verdampfen in schwach gelbem Zustande gewonnen. Das im Soxhlet zurückgebliebene Ekgonin wurde erneut zur Reaktion verwendet. Durch mehrfaches Wiederholen dieser Operation erhöhte sich die Gesamtausbeute an Thenoyl-ekgonin bis auf 62 Proc.

Digitized by Google

Das *2-Thenoyl-ekgonin* ist in Wasser leicht, in Methyl- und Äthylalkohol reichlich löslich. Benzol löst in der Hitze wenig, in Petroläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Äther ist es praktisch unlöslich. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol sintert es bei 94° zusammen, wird oberhalb 100° wieder fest und schmilzt bei 186°. Für die Analyse wurde es im Vakuum bei 60—70° getrocknet.

3,476 mg Subst.: 7,241 mg CO_2, 1,813 mg H_2O.

$C_{14}H_{17}O_4NS$	Ber.	C 56,96	H 5,76
	Gef.	„ 56,80	„ 5,80.

Das *Chlorhydrat* wurde durch Lösen der Base in Wasser und Eindampfen der mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung gewonnen. Schmelzpunkt 225° unter Zersetzung, nachdem schon oberhalb 200° Verfärbung eingetreten ist. In Wasser sehr leicht löslich; weniger in Alkohol und Chloroform.

0,1648 g Subst. verbrauchten 9,89 ccm $^n/_{20}$-NaOH.

$C_{15}H_{19}O_4NS$	Ber.	HCl 11,01	Gef. HCl 10,94.

Das mit Äther ausgeschüttelte Gemisch von Thiophensäure und ihrem Anhydrid wird nach dem Verjagen des Äthers getrocknet und gepulvert, dann mit verdünnter Sodalösung die Thiophensäure herausgelöst. So gewinnt man das wertvolle *Anhydrid* zurück. Die durch Ansäuern ausgefällte *Säure* reinigt man am besten durch Sublimation bei 150—180°.

2-Thenoyl-ekgoninmethylester (*Thiophencocain*) (Formel II).

Eine Lösung von 3 g *Thenoyl-ekgonin* in etwa 120 ccm absolutem Methylalkohol wurde unter Wasserkühlung mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt, einige Stunden sich selbst überlassen und auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Nach dem Verdünnen mit etwa 200 ccm Wasser wurde filtriert und das Filtrat soda-alkalisch gemacht. Der dabei ausfallende Körper (der zuweilen zunächst kolloidal ist, durch Filtrieren aber krystallin wird) wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Für die Analyse wurde er aus reinster Salzsäure mit Sodalösung umgefällt. Schmelzp. 107°. Ausbeute 1,7 g = 54 Proc. der Theorie.

3,267 mg Subst.: 6,978 mg CO_2; 1,779 mg H_2O. — 4,016 mg Subst.: 0,1548 ccm N (16°, 754 mm).

$C_{15}H_{19}O_4NS$	Ber.	C 58,43	H 5,84	N 4,53
	Gef.	„ 58,25	„ 6,09	„ 4,52.

Der *2-Thenoyl-ekgoninmethylester* ist in Wasser praktisch gar nicht, in Äther, Chloroform und den meisten anderen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Digitized by Google

Das *Chlorhydrat* fiel beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Base in amorphem Zustande aus. Spuren von Chlorwasserstoff, die durch Waschen mit Äther oder Trocknen über Kali nicht zu entfernen sind, machen es hygroskopisch. Durch Lösen in ganz wenig Alkohol und Ausfällen mit viel Äther wird es krystallin und verliert die hygroskopischen Eigenschaften. Schmelzp. 184,5°. Wasser löst spielend, Alkohol schwerer.

0,1565 g Subst. verbrauchten 8,70 ccm $^n/_{20}$-NaOH.

$C_{15}H_{19}O_4NS.HCl$ Ber. HCl 10,56 Gef. HCl 10,15.

Das *Pikrat* wurde durch Zusammengießen einer alkoholischen Lösung mit kaltgesättigter, alkoholischer Pikrinsäurelösung in Form intensiv gelber Nädelchen erhalten, die bei 170° sinterten und bei 175° schmolzen.

5,641 mg Subst.: 0,5225 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{21}H_{22}O_{11}N_4S$ Ber. N 10,41 Gef. N 10,67.

Das *Platinchlorid-Doppelsalz* des Chlorhydrats fiel aus dessen konz. wäßriger Lösung mit 10-proz. Platinchlorid-Lösung als braungelbes, amorphes, oder doch sehr fein krystallines Pulver aus. Es zersetzt sich bei etwa 228° unter Aufblähen und Schwarzfärbung.

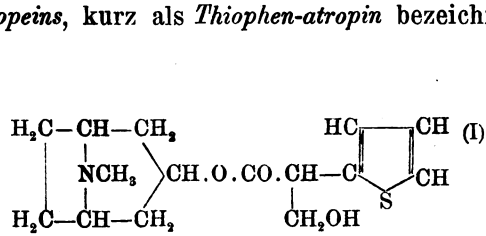
7,956 mg Subst.: 1,517 mg Pt.

$(C_{15}H_{19}O_4NS.HCl)_2.PtCl_4$ Ber. Pt 18,97 Gef. Pt 19,07.

XVIII. Die Synthese des Thiophen-isologen des Atropins;

von *Wilhelm Steinkopf* und *Arthur Wolfram.*

In Fortsetzung der in der vorigen Mitteilung beschriebenen Untersuchungen über den Ersatz von Phenyl durch Thienyl in Alkaloiden haben wir die Synthese des *α-[2-Thienyl]-β-oxypropionyltropeins*, kurz als *Thiophen-atropin* bezeichnet, von der Formel I:



Digitized by Google

durchgeführt. Wir erhielten den Körper allerdings bisher nur in so geringen Mengen, daß pharmakologische Untersuchungen damit noch nicht angestellt werden konnten. Mit der Darstellung größerer Mengen sind wir beschäftigt.

Von den verschiedenen Wegen, die in Analogie zur Darstellung des Atropins in Betracht kamen, hat sich folgender als gangbar erwiesen: *2-Thienylglyoxylsäureester*, dessen Darstellung wir durch Übertragung der in der Benzolreihe durchgeführten Versuche von Roser[1]) bzw. von Bouveault[2]) in die Thiophenreihe durch direkte Einführung des Restes $-COCOOC_2H_5$ in das Thiophen mit Hilfe von Oxalsäureesterchlorid[3]) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid vereinfachen konnten, ließ sich mit Methylmagnesiumbromid analog den Versuchen Grignards[4]) beim Benzoyl-ameisensäureester in *α-[2-Thienyl]-α-oxypropionsäureester* überführen. Der Ester läßt sich durch Barytlauge leicht zur entsprechenden Säure verseifen. Mit Sodalösung oder Alkalilauge erhält man vorwiegend dunkle, harzige bis ölige Produkte. Auch beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren, ja sogar bei längerem Kochen ihrer wäßrigen Lösung zersetzt sich die Säure unter Bildung amorpher, gelblicher bis brauner Produkte. Auf deren Natur kommen wir später zurück.

So leicht nun nach dem Gesagten die Wasserabspaltung aus der α-[2-Thienyl]-α-oxypropionsäure (III) bzw. ihrem Ester zu verlaufen scheint, so ist es uns doch trotz zahlreicher Versuche nicht gelungen, die *α-[2-Thienyl]-acrylsäure* (IV) daraus darzustellen. Verdünnte Mineralsäuren lieferten nur die schon erwähnten braunen, amorphen Produkte.

Beim Kochen in Eisessiglösung wird die α-[2-Thienyl]-α-oxypropionsäure erst nach 40 Minuten völlig zersetzt. Dabei entstand wieder nicht die Thienylacrylsäure, sondern neben geringen Mengen einer krystallinen, bei 216° schmelzenden Substanz wieder amorphe, glasige, diesmal heller gefärbte Produkte, die ihrem Verhalten im Schmelzpunktsröhrchen nach mit den schon erwähnten amorphen Körpern identisch waren. Auch beim

---

[1]) B. **14**, 940, 1750 (1881). [2]) C. r. **122**, 1062, 1207 (1896).

[3]) Die Methode leidet nur an der Darstellung des Oxalsäure-esterchlorids. Von den angegebenen Darstellungsweisen nach Diels u. Naviasky, B. **37**, 3678 (1904) und Scholl u. Egerer, A. **397**, 326, 345 (1913), scheint uns letztere empfehlenswerter. Wir sind dabei, sie noch zu vereinfachen.

[4]) C. r. **135**, 627 (1902).

Digitized by Google

Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung der Oxysäure in auf 90° erhitzten Eisessig wurde nach dem Abdunsten des Lösungsmittels im Vakuum dieselbe bei 216° schmelzende Verbindung erhalten. Erhitzen der wäßrigen Lösung der Oxysäure führte schließlich ebenfalls nur zu braunen, klebrigen Produkten.

Wir haben sowohl die amorphe, wie die krystalline Substanz näher untersucht. Beides sind *zweibasische Säuren*, die sich in kaltem Wasser schwer lösen. Beide besitzen die empirische Zusammensetzung der Thienylacrylsäure, aber das *doppelte* Molekulargewicht. Tatsächlich ist also in allen diesen Fällen primär Wasserabspaltung eingetreten, die gebildete α-Thienylacrylsäure ist aber sofort in die *dimere* Form übergegangen.[1]) Bekanntlich geht die Atropasäure durch andauerndes Schmelzen oder durch Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure ebenfalls in die dimeren, wahrscheinlich im Verhältnis der *cis-* und *trans-*Isomerie stehenden α- und β-Isatropasäuren über, nur erfolgt in der Thiophenreihe dieser Übergang erheblich leichter, wie das auch in anderen Fällen, z. B. beim 2-Thiophenin[2]) und beim Trithienylcarbinol[3]) beobachtet worden ist.

Über die Konstitution der dimeren Thienylacrylsäuren können wir nichts Näheres aussagen. Es ist möglich, ja sogar wahrscheinlich, daß die krystalline Säure analog wie die Isatropasäure gebaut ist, für die neuerdings L. Smith[4]) die von Fittig[5]) aufgestellte Formel wahrscheinlich gemacht hat, aus der diejenige der Formel II (S. 22) für das Thiophenderivat abgeleitet ist. Dafür spricht auch die Ähnlichkeit des Schmelzpunktes (Schmelzpunkt der α-Isatropasäure 238,5—239°, der β-Isatropasäure 208,5 bis 209°). Im allgemeinen sind ja allerdings die Schmelzpunkte der Thiophenkörper denen der entsprechenden Benzolverbindungen nicht analog, indessen liegt gerade bei den hier in Betracht kommenden Körpern eine gewisse Ähnlichkeit vor, so daß sie wohl vergleichbar sein dürften:

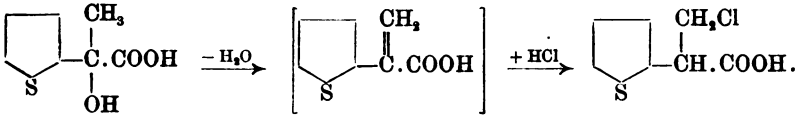
	Schmelzp.		Schmelzp.
Atrolactinsäure	94°	α-[2-Thienyl]-α-oxypropionsäure	107°
β-Chlorhydratropasäure . . .	117°	α-[2-Thienyl]-β-chlorpropionsäure	96°
Tropasäure	87°	α-[2-Thienyl]-β-oxypropionsäure	77°

[1]) Die β-Thienylacrylsäure ist völlig beständig. B. **19**, 1855 (1886).
[2]) Steinkopf, A. **403**, 19 (1914).
[3]) Schlenk u. Ochs, B. **48**, 676 (1915).
[4]) C. **1919**, I, 835.
[5]) A. **206**, 34 (1881).

Digitized by Google

Es ist aber unwahrscheinlich, daß die amorphe Säure zur krystallinen im Verhältnis der *cis-trans*-Isomerie steht; ihre Konstitution ist noch ganz unsicher. Daß sie nicht etwa analog der von Bougault[1]) erhaltenen Di-p-methoxyatropasäure konstituiert ist, zeigt schon ihr zweibasischer Charakter. Wir bezeichnen vorläufig die krystalline Säure als *Di-α-[2-thienyl]-acrylsäure* und die amorphe als *Iso-di-α-[2-thienyl]-acrylsäure.*

Die Versuche zur Isolierung der α-Thienyl-acrylsäure haben wir als aussichtslos aufgegeben. Wir versuchten in der Folge, in *einer* Operation aus der α-[2-Thienyl]-α-oxypropionsäure Wasser abzuspalten und gleichzeitig an die so intermediär gebildete α-Thienylacrylsäure (IV) Chlorwasserstoff anzulagern, in der Hoffnung, daß einmal die Chlorwasserstoffanlagerung rascher erfolge als die Polymerisation, und daß seine Bestandteile sich so addierten, daß die für die weitere Synthese benötigte, der β-Chlorhydratropasäure isologe *α-[2-Thienyl]-β-chlorpropionsäure* (V) entstünde:



(III) (IV) (V)

Wäßrige Salzsäure, wie sie Spiegel[2]) zur Überführung von Acetophenoncyanhydrin bzw. Atropasäure zur β-Chlorhydratropasäure anwandte, durften wir nicht verwenden, da diese, wie sich gezeigt hatte, polymere Körper bildet. In Eisessiglösung wirkt trockner Chlorwasserstoff bei 90—100° auf α-[2-Thienyl]-α-oxypropionsäure unter Bildung der krystallinen Di-α-[2-thienyl]-acrylsäure mit so guter Ausbeute ein, daß dies der beste Weg zu ihrer Darstellung ist. Bei 60° entstanden tief blau gefärbte Produkte, denen keine definierten Körper entzogen werden konnten. Löst man die Oxysäure in Äther, sättigt bei −30° mit Chlorwasserstoff und läßt dann auf Zimmertemperatur erwärmen, so erhält man nach 16-stündigem Stehen ziemlich reine Iso-di-α-[2-thienyl]-acrylsäure. Läßt man aber unter bestimmten Bedingungen der Konzentration die Erwärmung auf Zimmertemperatur erst in etwa 6—7 Stunden eintreten und überläßt man dann die Lösung noch mehrere Tage sich selbst, so erhält man in der Tat die wundervoll krystallisierende α-[2-*Thienyl*]-

[1]) a. a. O. [2]) B. **14**, 235, 1352 (1881).

Digitized by Google

β-chlorpropionsäure (V). Daß dabei das Chlor tatsächlich in β-Stellung getreten ist, zeigt sich bei seinem Ersatz durch Hydroxyl, wobei nicht mehr die angewandte α-Oxysäure, sondern eine damit isomere Säure erhalten wurde, die nur die *α-[2-Thienyl]-β-oxypropionsäure* sein kann.

Der Ersatz von Chlor durch Hydroxyl macht schon bei den analogen Körpern in der Benzolreihe gewisse Vorsichtsmaßregeln nötig.[1]) Die entsprechende Umsetzung der α-[2-Thienyl]-β-chlorpropionsäure gelang nur unter ganz besonderen Bedingungen. Bei zu niedriger Temperatur fand gar keine Einwirkung von Silberoxyd oder -carbonat statt, und beim Erwärmen ging ein Teil in klebrige, wasserunlösliche Produkte über (vielleicht Iso-di-α-[2-thienyl]-acrylsäure), während der Rest unverändert blieb. Dagegen führte die Verwendung von Calciumcarbonat zum Ziele.

Die direkte Veresterung von Tropasäure mit Tropin nach Ladenburg[2]) gibt nur geringe Ausbeuten. Umständlicher, aber mit besseren Ausbeuten acetyliert man die Tropasäure und setzt das Chlorid der Acetyltropasäure mit Tropin um.[3]) Das dabei zunächst entstehende Acetyltropin wird durch Salzsäure sehr leicht zu Atropin verseift. Unter Benutzung dieser Erfahrungen wählten wir den gleichen Weg.

Die Darstellung der *α-[2-Thienyl]-β-acetoxy-propionsäure* versuchten wir zunächst unter Umgehung der α-[2-Thienyl]-β-oxypropionsäure direkt aus der α-[2-Thienyl]-β-chlorpropionsäure durch Einwirkung von Silber- bzw. Kaliumacetat in Eisessig. Dabei entstand aber wiederum nur die amorphe bzw. krystalline *dimere Thienylacrylsäure.* Dagegen ließ sich die α-[2-Thienyl]-β-oxypropionsäure leicht mit Acetylchlorid acetylieren. Wegen der geringen Menge an Material wurde auf Analysen verzichtet und lediglich durch Verseifung festgestellt, daß aus 1 Mol acetylierter Oxysäure 1 Mol Essigsäure abgespalten war. Auch das aus der Acetylsäure mit Thionylchlorid erhaltene Chlorid wurde, wie es auch in der Benzolreihe geschehen war, nur als Rohprodukt verwendet. Dieses Chlorid ergab mit freier Tropinbase in Benzollösung in sehr kleiner Menge das Chlorhydrat einer Base, aus deren wäßriger Lösung die Base selbst mit

[1]) Merling, A. **209**, 1 (1881). [2]) B. **13**, 373 (1880).
[3]) Wolffenstein u. Mamlock, B. **41**, 723 (1908).

Digitized by Google

Ammoniak in Freiheit gesetzt wurde. Es resultierte ein noch mit überschüssigem Tropin verunreinigtes Öl. Die Menge des zur Verfügung stehenden Materials war inzwischen so gering geworden, daß eine Reinigung des Körpers nicht mehr möglich war. Ein glücklicher Zufall gestattete aber den Nachweis der tatsächlichen Bildung des Thiophenisologen des Atropins, da dieses im Gegensatz zum Tropin ein schwer lösliches Platinchloriddoppelsalz und ein ebensolches Pikrat bildet, die durch sorgfältiges Auswaschen völlig von Tropin befreit werden konnten. Die Analysen ergaben, daß gleichzeitig mit der Veresterung eine Verseifung der Acetylgruppe erfolgt war, die also hier noch leichter vonstatten geht als in der Benzolreihe, und daß das gewünschte *α-[2-Thienyl]-β-oxypropionyl-tropein* (I) tatsächlich entstanden war.

Versuche.

2-Thienylglyoxylsäureester.

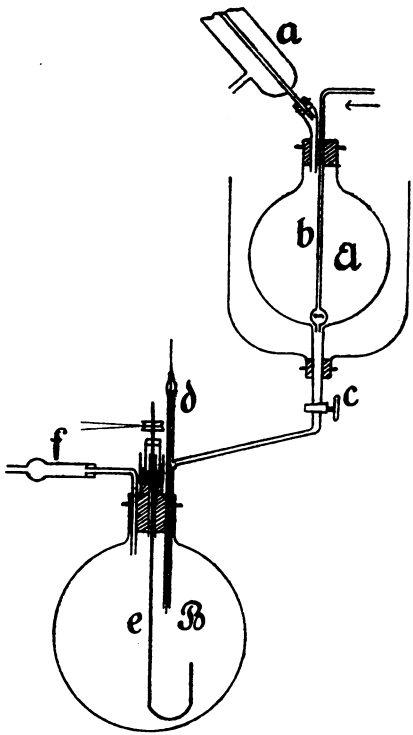
Zu 1 Mol feingepulvertem, frisch dargestelltem Aluminiumchlorid und dessen fünffacher Menge Petroläther vom Siedepunkt 30—50° läßt man unter Rückfluß und *sehr lebhaftem* Rühren eine Lösung von 1 Mol über Natrium destilliertem Thiophen und 1 Mol Oxalsäureesterchlorid in der fünffachen Menge des gleichen Petroläthers bei Zimmertemperatur eintropfen. Nach und nach bildet sich eine dunkle Masse, die schließlich zu einem so fest zusammenhängenden Niederschlag wird, daß sich für einige Zeit der Rührer nur noch gewaltsam mit der Hand drehen läßt. Bei weiterer Zugabe verteilt sich das Produkt wieder zu kleinen Flocken. Wenn nach $2^1/_2$—3 Stunden alles zugegeben ist, gerät die Lösung unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung in schwaches Sieden. Nach weiteren $3^1/_2$ Stunden ist die Chlorwasserstoffentbindung nur noch minimal. Nach dem Abgießen des Lösungsmittels wird der Niederschlag durch Zugabe von Eis unter gleichzeitiger äußerer Eiskühlung zersetzt, die sich abscheidende, ölige, hellbraune, mit Harz durchsetzte Schicht mit Äther aufgenommen, die Lösung zweimal mit sehr verdünnter Sodalösung kurz durchgeschüttelt und bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Verjagen des Äthers hinterbleibt ein tiefbraunes Öl, das bei der De-

Digitized by Google

stillation im Vakuum nach geringem Vorlauf den *2-Thienylglyoxylsäureester* als ziemlich konstant bei 138—140° (13 mm) übergehendes, hellgelbes Öl liefert. Siedepunkt unter Atmosphärendruck (nach Siwoloboff bestimmt) = 263°. Bradley[1]) gibt 264—265° an.

Durch Überführung in das Amid durch Schütteln mit 25-proc. Ammoniak wurde er identifiziert. Hellgelbe Krystalle vom Schmelzp. 87°; angegeben 88°. Mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure gibt er die von Claisen[2]) beobachtete Violettfärbung.

Ausbeute an Ester aus 24 g Thiophen, 45 g Esterchlorid und 45 g Aluminiumchlorid durchschnittlich 25 g = 47,5 Proc. der Theorie. In einem Falle betrug sie 30 g = 57 Proc. der Theorie. Worauf das beruhte, war nicht festzustellen.



Wird das alkalische Waschwasser angesäuert und ausgeäthert, so erhält man nach dem Trocknen und Abdampfen 3—6 g *2-Thienylglyoxylsäure*, die, aus Benzol krystallisiert, bei 92° schmilzt. Die Anwendung von $1^1/_2$ Mol Aluminiumchlorid verbesserte die Ausbeute nicht. Es ist nicht vorteilhaft, den zurückgewonnenen Petroläther zu neuen Versuchen zu verwenden.

α-[2-Thienyl]-α-oxypropionsäureäthylester (entspr. III).

6,9 g Magnesium, überschichtet von 300 g Grignard-Äther, werden mit Brommethyl (etwa 45 g) grignardiert. Zum Schluß wird eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt, dann auf 0° abgekühlt. Die Grignardlösung, die in einem zum Ablassen unter Luftausschluß geeigneten Kolben (*A*) dargestellt ist — siehe Figur —, läßt man in etwa $2^1/_2$ Stunden zu einer in *B* befindlichen,

[1]) B. 19, 2119 (1886).
[2]) V. Meyer, Die Thiophengruppe, Braunschweig, 1888, 220.

Digitized by Google

ebenfalls auf 0° gekühlten Lösung von 28 g Thienylglyoxylsäureester in 150 g Äther tropfen. Das Ende des Einleitungsrohres *b* ist zu einer kleinen Kugel mit Löchern ausgebildet und verhindert nicht nur, daß kleine Magnesiumteile auf Hahn *c* fallen, sondern filtriert auch durch den sich an ihr niedersetzenden, bei der Grignardierung entstandenen geringen Niederschlag den etwas trüben Äther völlig klar. In *B* entsteht sofort eine gelbe Masse, die sich bald so vermehrt, daß die Flüssigkeit dickflüssig erscheint. Bei weiterer Zugabe nimmt die Menge des Niederschlages ab; zuletzt bleibt nur noch am Rührer und an der Kolbenwand ein wenig einer klebrigen Substanz übrig. Nach 24-stündigem Stehen wird mit Wasser versetzt, die Ätherlösung mit Wasser, sehr verdünnter Sodalösung und nochmals mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Es hinterbleibt ein rotbraunes Öl, das im Vakuum fraktioniert wird. Nach 0,6 g Vorlauf destilliert der *α-[2-Thienyl]-α-oxypropionsäureester* bei 134,5° (13 mm) sehr konstant über. Ausbeute = 20,8 g. Hellgelbes Öl von nicht unangenehmem Geruch.

0,0932 g Subst.: 0,1833 g CO_2, 0,0507 g H_2O. — 0,0808 g Subst.: 0,1593 g CO_2, 0,0434 g H_2O. — 0,1684 g Subst.: 0,1987 g $BaSO_4$. — 0,1834 g Subst.: 0,2156 g $BaSO_4$.

$C_9H_{12}O_3S$	Ber.	C 53,99	H 6,01	S 16,00
	Gef.	„ 53,64, 53,77	„ 6,04, 5,97	„ 16,17, 16,12.

Der in Wasser unlösliche Ester entfärbt Kaliumpermanganatlösung schnell.

Die Vakuumdestillation verlief nicht immer so glatt, sondern führte z. B. bei einer bei 16—17 mm vorgenommenen Fraktionierung zur Bildung von Nebenprodukten, die wohl aus einer Wasserabspaltung hervorgegangen sind.

α-[2-Thienyl]-α-oxypropionsäure (III).

11 g des Esters werden mit einer durch Filtrieren von Carbonat befreiten wäßrigen Lösung von überschüssigem Bariumhydroxyd unter häufigem Schütteln im Wasserbade erwärmt. Bei 55—65° (Bad) löst er sich leicht auf bis auf einen geringen Rest. Nach dem Abkühlen wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, von einer milchigen Trübung abfiltriert, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleiben 9 g eines bald er-

Digitized by Google

starrenden, farblosen Körpers. Die Säure läßt sich aus Benzol umkrystallisieren. Schöner erhält man sie durch Ausfällen mit Petroläther aus ihrer ätherischen Lösung. Sie krystallisiert in prachtvollen, oft zentimeterlangen Nadeln, die von einem Punkte aus strahlenförmig nach allen Seiten stehen. Die Ausbeuten sind beim Umkrystallisieren und beim Ausfällen nicht gut; für die folgenden Versuche wurde daher das genügend reine Rohprodukt verwendet.

0,0840 g Subst.: 0,1506 g CO_2, 0,0352 g H_2O. — 0,1386 g Subst.: 0,1902 g $BaSO_4$.

$C_7H_8O_3S$	Ber.	C 48,84	H 4,65	S 18,61
	Gef.	„ 48,89	„ 4,66	„ 18,81.

Die reine Säure schmilzt bei 107°. Sie ist in Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform leicht löslich. Permanganat entfärbt sie sofort. Durch verdünnte Mineralsäuren wird sie in der Wärme leicht verändert, indem in der zuerst klaren Lösung plötzlich Trübung und Ausscheidung eines klebrigen, bräunlichen Produktes einsetzt. Bei stärkerem Erwärmen erfolgt schwache Rotfärbung. Mit konz. Salzsäure tritt schon in der Kälte eine ähnliche Ausscheidung unter sofortiger Rotfärbung ein. Ähnliche Zersetzung erfolgt beim Erwärmen mit Chlorzinklösung.

Der Ester läßt sich auch mit wäßrigen oder alkoholischen Alkalien zur Säure verseifen; so erhält man z. B. bei schwachem Erwärmen mit 10-proc. alkoholischem Kali ein in glänzenden Schuppen krystallisierendes Kaliumsalz, aus dem die reine Säure sich gewinnen läßt. Dabei treten aber gleichzeitig unter tiefer Rotbraunfärbung Zersetzungen ein.

Di-α-[2-thienyl]-acrylsäure (II?).

Eine Lösung von 0,7 g α-[2-Thienyl]-α-oxypropionsäure in 15 g wasserfreiem Eisessig wird im Bade auf 90—100° erwärmt und ein sorgfältig getrockneter Strom von Chlorwasserstoff bis zur Sättigung durch die Lösung geleitet. Die Flüssigkeit färbt sich bald dunkel, schließlich schwarzblau. Nach $2^1/_2$-stündigem Erwärmen wird über Nacht stehen gelassen. Der Eisessig wird im erwärmten Vakuumexsiccator bei 50° über Kali abgedunstet. Es bleiben 0,7 g eines blauen Harzes zurück, von dem ein großer Teil mit brauner Farbe sich in Schwefelkohlenstoff löst. Beim langsamen Verdunsten fallen farblose Krystalle aus, die sofort den Schmelzp. 216° zeigen und aus reiner *Di-*

Digitized by Google

α-[2-thienyl]-acrylsäure bestehen. Ausbeute 0,34 g. Die ausgeschiedene Säure ist nun in Schwefelkohlenstoff auch in der Wärme kaum mehr löslich.

6,165 mg Subst.: 12,28 mg CO_2, 2,18 mg H_2O.

$C_{14}H_{12}O_4S_2$	Ber.	C 54,54	H 3,90
	Gef.	„ 54,34	„ 3,96.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Camphermethode von Rast[1]): Schmelzpunkt des Camphers 175,0°. $K = 40$.

4,1 mg Substanz in 0,1080 g Campher erniedrigten den Schmelzpunkt um 5,20°.

$C_{14}H_{12}O_4S_2$	Ber.	M 308	Gef. M 292.

Die Säure läßt sich aus verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure, allerdings nur mit großen Verlusten, umkrystallisieren. In Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Wasser ist sie praktisch unlöslich; in Alkohol, Aceton, Essigsäure, Essigester und Nitromethan löst sie sich leicht.

Bei der Titration in kohlendioxydfreier Wasser-Alkohol-Lösung mit $^n/_{50}$-Bariumhydroxyd und Phenolphthalein verbrauchten 0,0360 g Substanz 12,37 ccm. Für die zweibasische Säure berechnet 11,69 ccm. Wird die titrierte Säure mit weiteren 20 ccm $^n/_{50}$-$Ba(OH)_2$ versetzt und erwärmt, so verschwindet die Rotfärbung plötzlich und es fällt ein Niederschlag aus, der sich in verdünnter Salzsäure unter Aufschäumen löst. Es ist anscheinend Bariumcarbonat gebildet worden.

Iso-di-α-[2-thienyl]-acrylsäure.

Bei der (weiter unten beschriebenen) Darstellung von α-[2-Thienyl]-β-chlorpropionsäure entsteht stets auch ein braunes, in Wasser unlösliches Harz, dem wäßriges Ammoniak eine Säure entzieht, die mit gelber Farbe in Lösung geht. Nach dem Filtrieren wird überschüssiges Ammoniak durch Durchleiten von kohlendioxydfreier Luft bei 40° (Bad) entfernt bis zur neutralen Reaktion, nochmals filtriert und mit Bleiacetat ein schwach gelblicher, nicht krystalliner Niederschlag gefällt, der abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen wird. Das in Wasser suspendierte Salz wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die freie Säure ausgeäthert. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung hinterläßt ein hellgelbes Öl, das im Vakuumexsiccator schließlich eine fast farblose, schaumige, feste Substanz bildet. Der Körper läßt sich nicht krystallin erhalten. In Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroläther ist er schwer, in Äther, Alkohol, Essigsäure und Aceton leicht löslich. Wasser löst ihn beim Kochen; beim Abkühlen entsteht eine amorphe Masse. Die neutrale Lösung des Ammonsalzes gibt mit Eisenchlorid eine braune, mit Kupfersulfat eine grüne, mit Silbernitrat, Bleiacetat und Sublimat farblose Fällungen. Die Säure beginnt bei 50° zu sintern, ist bei 76—77° gleichmäßig flüssig und zersetzt sich bei 95° unter starkem Aufblähen.

[1]) B. 55, 1051 (1922).

Digitized by Google

0,1755 g Subst.: 0,3504 g CO_2, 0,0645 g H_2O.

$C_{14}H_{12}O_4S_2$	Ber.	C 54,54	H 3,90
	Gef.	„ 54,46	„ 4,08.

Molekulargewichtsbestimmung in Aceton nach der Siedemethode. $K = 17{,}1$.

0,2215 g erhöhten den Siedepunkt von 12,47 g Aceton um 0,101°.

$C_{14}H_{12}O_4S_2$ Ber. M 308 Gef. M 300,8.

Die Säure ließ sich beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther bei −30° nicht in Thienyl-β-chlorpropionsäure umwandeln. Sie ist also nicht Zwischen-, sondern Nebenprodukt bei deren Darstellung. Unter den Bedingungen der Darstellung der Di-α-[2-thienyl]-acrylsäure lagert sie sich nicht in diese um.

Die gleiche Säure entsteht bei der Darstellung der α-[2-Thienyl]-β-oxypropionsäure als Nebenprodukt (siehe unten). Auch bei der oben beschriebenen Gewinnung der α-[2-Thienyl]-α-oxypropionsäure wurde nach dem Ansäuern der zum Waschen benutzten verdünnten Sodalösung ein harziges Produkt erhalten, das durch Behandeln mit Bariumcarbonat in siedendem Wasser ein hellgelbes, amorphes Bariumsalz lieferte, dessen Analyse auf ein Salz der gleichen Säure stimmte.

0,1147 g Subst.: 0,0601 g $BaSO_4$. — 0,1802 g Subst.: 0,0935 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{10}O_4S_2Ba$ Ber. Ba 30,98 Gef. Ba 30,85, 30,54.

Die Säure ist also ebenfalls zweibasisch.

α-[2-*Thiengl*]-β-*chlorpropionsäure* (*V*).

3 g α-[2-Thienyl]-α-oxypropionsäure werden in 300 g über Natrium getrocknetem Äther gelöst, die Lösung, die vor Feuchtigkeit durch ein Chlorcalciumrohr geschützt ist, wird auf − 30 bis − 40° abgekühlt (Thermometer in der Lösung); in mäßigem Tempo wird getrockneter Chlorwasserstoff, der dadurch, daß das Gaszuleitungsrohr in mehreren Windungen durch die Kälteflüssigkeit (Aceton + CO_2) führt, vorgekühlt ist, bis zur Sättigung eingeleitet. Durch sorgfältige Wärmeisolation sorgt man dafür, daß die Lösung sich erst in Stunden bis auf Zimmertemperatur erwärmt, läßt 72 Stunden stehen und entfernt dann den Äther und den Chlorwasserstoff in der Weise, daß ein durch Phosphorpentoxyd getrockneter Luftstrom langsam durch die auf 35° (Badtemperatur) erwärmte Lösung gesaugt wird. Der Rückstand erstarrt zu großen, noch bräunlich gefärbten Krystallen der α-[2-*Thienyl*]-β-*chlorpropionsäure.* Ausbeute nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther 2,2—2,3 g. Schmelzp. 77°.

Digitized by Google

0,1215 g Subst.: 0,1951 g CO_2, 0,0428 g H_2O. — 0,1200 g Subst.: 0,0887 g AgCl, 0,1453 g $BaSO_4$. — 0,1165 g Subst.: 0,0865 g AgCl.

$C_7H_7O_2ClS$	Ber. C 44,10	H 3,70	Cl 18,63		S 16,80
	Gef. „ 44,80	„ 3,91	„ 18,28, 18,37	„ 16,60.

Die Säure ist, außer in kaltem Wasser und Petroläther, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Sie bildet große, schuppenartige Komplexe, die oft die Länge von mehreren Zentimetern erreichen. Beim langsamen Verdunsten des Petroläthers kommt sie auch in Form wasserheller Krystalle heraus, die als Tafeln oder Säulen mit rhombischen Flächen ausgebildet sind.

Als eine kleine Menge der Säure, mit etwas Wasser überschichtet, so lange mit 5-proc. Natronlauge unter Zugabe von Phenolphtalein versetzt wurde, bis gerade die Rotfärbung des Indicators bestehen blieb, wurde nach dem Ansäuern und Ausäthern die Säure unverändert zurückgewonnen. α-Phenyl-α-chlorpropionsäure verbraucht dagegen nach Mc Kenzie und Clough[1]) zwei Äquivalente Natronlauge unter gleichzeitigem völligen Ersatz des Chlors durch Hydroxyl.

α-[2-Thienyl]-β-oxypropionsäure.

Der Vorversuch, mit ähnlichem Ansatz wie unten, ergab, daß die Abspaltung des Chlors aus der α-[2-Thienyl]-β-chlorpropionsäure mit Calciumcarbonat praktisch erst bei 50—58°, aber noch sehr langsam verläuft. Bei 58—62° ist sie in 7 Stunden zu einem Maximalwert gekommen, der in etwa 4 Stunden nicht mehr überschritten wird.

Der Hauptversuch, der zur Darstellung der β-Oxysäure diente, wurde von vornherein bei der als günstig erkannten Temperatur von 60° durchgeführt. Angewandt: 0,426 g α-[2-Thienyl]-β-chlorpropionsäure, 0,7 g Calciumcarbonat und 43 ccm Wasser. 1 ccm der Lösung wird 5,19 ccm $^n/_{100}$-$AgNO_3$ verbrauchen, wenn alles Chlor als Ion abgespalten ist.

Zeit	Temperatur	$^n/_{100}$-$AgNO_3$ ccm	Zeit	Temperatur	$^n/_{100}$-$AgNO_3$ ccm
12^{00} h	60°	—	7^{30} h	61,5°	3,77
6^{40}	62	2,85	8^{00}	61	4,03
7^{15}	61,5	3,74	8^{10}	61,5	4,05

[1]) Soc. 97, 1021 (1910).

Digitized by Google

Der Versuch wurde 8^{15h} unterbrochen; nach dem Abkühlen wurde von überschüssigem Calciumcarbonat abfiltriert. Das Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, von einem geringen, öligen Beschlag, der dabei ausfiel, durch Dekantieren getrennt, krystallisiertes Chlorcalcium zugegeben, ausgeäthert, die Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum bei 25—30° (Bad) entfernt. Es blieb ein fast farbloses Öl zurück, das im Exsiccator bei 30° durch Evakuieren von den letzten Spuren Äther befreit wurde. Trotz Stehens über Nacht über Phosphorpentoxyd erstarrte es nicht; erst als es mit warmem Benzol behandelt wurde, fielen beim Abkühlen kleine, farblose Krystalle aus. Bei Wiederholung des Versuches mit 1 g Chlorsäure wurden 0,35 g des in kurzen, wasserhellen Prismen krystallisierenden Körpers erhalten. Nach zweimaligem Umkrystallisieren ist der Schmelzpunkt konstant bei 95,5—96°. Mischschmelzpunkt mit α-[2-Thienyl]-α-oxypropionsäure = 73°. Sie ist also mit dieser nicht identisch.

0,0819 g Subst.: 0,1458 g CO_2, 0,0354 g H_2O.

$C_7H_8O_3S$	Ber.	C 48,84	H 4,65
	Gef.	„ 48,55	„ 4,80.

Die Säure, die in kaltem Wasser leicht löslich ist, entfärbt neutrale Kaliumpermanganatlösung schnell.

α-[2-Thienyl]-β-acetoxypropionsäure.

0,1119 g reine α-[2-Thienyl]-β-oxypropionsäure wurden mit überschüssigem, frisch rektifiziertem Acetylchlorid in einem durch ein Chlorcalciumrohr verschlossenen Kölbchen übergossen. In der Kälte trat keine Reaktion ein. Beim Erwärmen auf 35—40° (Bad) erfolgte lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung und die Säure ging in Lösung. Die Reaktion blieb dann auch ohne weitere äußere Erwärmung im Gange. Zum Schluß wurde $^1/_4$ Stunde bis fast zum Sieden des Acetylchlorids erwärmt. Überschüssiges Acetylchlorid wurde im Vakuum bei 35° über Kali bis zur Gewichtskonstanz entfernt, die in 7 Stunden eintrat. Der Rückstand war eine schwer bewegliche, farblose Masse.

Aus 0,1119 g angewandter Oxysäure wurden statt 0,1392 g 0,1394 g acetylierter Säure erhalten. Bei einem zweiten Versuch, allerdings mit nicht völlig reiner Säure, wurden aus 0,88 g statt der errechneten 1,10 g Acetylsäure 1,05 g gewonnen.

Digitized by Google

Zur Analyse wurde die Substanz in einer bekannten Menge nach Küster[1]) dargestellter, kohlendioxyd-freier $^n/_{10}$-Natronlauge gelöst, das Gefäß mit einem Natronkalkrohr verschlossen, kurze Zeit auf 50—60° erwärmt, eine weitere Stunde stehen gelassen und zur Bestimmung der Summe der vorhandenen Säuren (Thienyl-β-oxypropionsäure und Essigsäure) mit $^n/_{10}$-Schwefelsäure und Phenolphthalein zurücktitriert.

Ber. für 0,1394 g Sbst. 13,03 ccm Gef. 13,56 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

Die Substanz war also 104,1-proc., wahrscheinlich infolge eines sehr geringen Gehaltes nicht entfernten Acetylchlorids.

α-[2-Thienyl]-β-acetoxypropionylchlorid.

1,05 g acetylierter Säure wurden mit reinstem, zweimal über Leinöl rektifiziertem Thionylchlorid übergossen; dabei trat schnell Lösung ein. Bei 60—65° (Bad) geriet die Flüssigkeit ins Sieden. Die Temperatur wurde noch 20 Minuten, nachdem die Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört hatte, auf gleicher Höhe gehalten, dann das Thionylchlorid im Vakuum bei 35° über Kali entfernt. Die letzten Spuren davon konnten nur dadurch beseitigt werden, daß von Zeit zu Zeit kleine Mengen Benzol zugesetzt und wieder abgesaugt wurden. Aus 1,05 g Säure sollten 1,14 g Säurechlorid entstehen; erhalten wurden 1,13 g.

Das rohe Chlorid ist eine bewegliche Flüssigkeit von rotbrauner Farbe. Sein Geruch erinnert an den des perchlorierten Chlorameisensäuremethylesters.

α-[2-Thienyl]-β-oxypropionyltropein (Thiophen-atropin) (Formel I).

0,7 g getrocknetes Tropin wurden in 5 g Benzol gelöst und 1,13 g α-[2-Thienyl]-β-acetoxypropionylchlorid, gelöst in 10 g Benzol, nach und nach zugegeben. Unter ganz schwacher Erwärmung trat Bildung eines amorphen, rotbraunen Niederschlags ein. Nach 1 Stunde wurde dieser abfiltriert und mit Benzol gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde das nun dunkelbraune Produkt gepulvert und mit Wasser ausgezogen, wobei ein kleiner Teil mit schwach gelblicher Farbe in Lösung ging. Der wäßrige Auszug wurde sofort mit verdünntem Ammoniak alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Entfernen des Äthers im Vakuum bei 25° (Bad) hinterblieb eine kleine Menge einer klebrigen, farblosen Substanz, die nicht erstarrte. Der Körper ist in kaltem Wasser schwer, in verdünnten Säuren leicht löslich.

[1]) Z. anorg. Ch. 13, 134, (1897).

Digitized by Google

Mit 10-proc. Platinchlorwasserstoffsäure entstand ein hellbraunes, amorphes oder doch sehr kleinkrystallines *Platinchloriddoppelsalz*, das schwefelhaltig war. Bei 236° färbte es sich dunkel und bei 240—241° blähte es sich auf. Zum Umkrystallisieren waren die erhaltenen Mengen zu gering; es wurde nur durch gutes Auswaschen mit Wasser (das Platinchloriddoppelsalz des Tropins ist in Wasser leicht löslich) gereinigt.

1,337 mg Subst.: 0,263 mg Pt.

$(C_{15}H_{22}O_2ClNS)_2PtCl_4$. Ber. Pt 19,50 Gef. 19,67.

Das *Thiophen-atropin-pikrat* wurde durch Zusatz einiger Tropfen kalt gesättigter, alkoholischer Pikrinsäurelösung zu der wäßrig-alkoholischen Lösung der Base nach einigem Stehen als gelber, anscheinend amorpher Niederschlag erhalten. Es wurde mit Alkohol ausgewaschen, bis dieser farblos abfloß. Das Pikrat erweichte bei 140° und war bei 142° zu einer braunen durchsichtigen Flüssigkeit geschmolzen. Meniscusbildung trat erst bei 146—147° ein.

1,868 mg Subst.: 0,189 ccm N (28°, 751,5 mm).

$C_{21}H_{24}O_{10}N_4S$ Ber. N 10,69 Gef. 10,98.

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

I. Zur Spektrochemie heterocyclischer stickstoffhaltiger Verbindungen;

von *K. v. Auwers* und *W. Kohlhaas.*

(Eingelaufen am 15. Februar 1924.)

In einer Reihe von Mitteilungen[1]) hat der eine von uns einen Überblick über die spektrochemischen Verhältnisse bei verschiedenen Gruppen heterocyclischer Substanzen zu geben versucht, jedoch blieben stickstoffhaltige Verbindungen zunächst

[1]) A. **408**, 255 (1915); **415**, 98 (1918); B. **52**, 113 (1919); A. **422**, 133 (1921); J. pr. [2] **105**, 102 (1922).

Digitized by Google

bei Seite. Nur die Tropanderivate wurden aus besonderen Gründen optisch untersucht. Bei den Arbeiten über gewisse Isomerieerscheinungen bei Indazolderivaten erwies es sich aber als notwendig, das spektrochemische Verhalten heterocyclischer stickstoffhaltiger Körper genauer zu erforschen, da man hoffen durfte, auf diesem Wege vielleicht die Konstitution der Indazole eindeutig feststellen zu können; ein Problem, dessen Lösung auf rein chemischem Wege allein zurzeit kaum lösbar sein dürfte. Aus diesem Grunde wurde die spektrochemische Untersuchung einer größeren Zahl von *Pyrrolen*, *Pyrazolen*, *Indazolen* und *hydrierten Indazolen* durchgeführt.

Wir stellen in dieser Mitteilung das experimentelle Material zusammen; welche Schlüsse sich aus ihm und anderen Tatsachen hinsichtlich der Struktur des Indazols und verwandter Verbindungen ziehen lassen, wird in der nachstehenden Abhandlung dargelegt werden.

Ein Teil der für diese Untersuchung erforderlichen Mittel wurde von der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* gestiftet, wofür wir unsern verbindlichsten Dank sagen.

I. Pyrrole.

Die Gruppe des Pyrrols ist bisher spektrochemisch noch wenig erforscht, denn nur der Stammkörper und sein $\alpha\alpha'$-Dimethyl-derivat sind optisch untersucht worden. Es ist dies leicht begreiflich, denn die Pyrrol-derivate sind meist schwer zugänglich und zum Teil leicht veränderlich; außerdem sind die sauerstoffhaltigen Verbindungen dieser Gruppe in der Regel fest und schmelzen so hoch, daß die Bestimmung ihrer Konstanten erschwert ist. Wir haben uns vorläufig darauf beschränkt, nach Möglichkeit sichere Werte für das *Pyrrol* selber und für seine *Methyl-derivate* zu gewinnen, da es uns im Hinblick auf die Arbeiten über die Pyrazole und Indazole (vgl. unten) in erster Linie darauf ankam, festzustellen, welchen Einfluß der Eintritt von Alkylen an verschiedenen Stellen des Moleküls auf das spektrochemische Verhalten von stickstoffhaltigen Heterocyclenen aller Art ausübt. Bei dieser Untersuchung hatten wir uns wertvoller Unterstützung zu erfreuen, indem Herr H. Fischer uns Pyrrol und einige methylierte Pyrrole übersandte, während Herr W. Küster uns die Ester

Digitized by Google

einiger Pyrrol-carbonsäuren zur Verfügung stellte, aus denen wir Kontrollpräparate der Methylderivate herstellen konnten. Beiden Herren sagen wir unseren besten Dank.

Bestimmungen, die lediglich zur Kontrolle dienten, sind im folgenden fortgelassen worden, dagegen werden Beobachtungsreihen, die für einige Substanzen an Präparaten verschiedener Herkunft angestellt wurden, mitgeteilt.

Über den Ersatz von n_D durch n_{He} und die Berechnung von M_D daraus vgl. B. **56**, 1681 (1923).

Pyrrol.

Das Pyrrol ist von Nasini und Carrara[1]), sowie von Brühl[2]) untersucht worden, doch weichen ihre Beobachtungen erheblich voneinander ab, denn aus den Angaben der italienischen Forscher ergibt sich $d_4^{20} = 0{,}968$ und $n_\alpha^{20} = 1{,}5051$, während nach Brühl die entsprechenden Werte 0,948 und 1,4991 sind. Über die Herkunft jener Präparate ist aus der Literatur nichts zu entnehmen.

Auch wir haben an verschiedenen Präparaten wechselnde Werte gefunden. Am meisten Vertrauen verdienen unseres Erachtens die Zahlen, die ein Präparat lieferte, das durch trockne Destillation von schleimsaurem Ammonium gewonnen und vor der Untersuchung im Wasserstoffstrom destilliert worden war. Wir teilen daher nur die an dieser Probe angeführten Bestimmungen mit.

$d_4^{8,9} = 0{,}9613$. — $n_\alpha = 1{,}50399$, $n_{He} = 1{,}50851$, $n_\beta = 1{,}51955$, $n_\gamma = 1{,}52908$ bei 13,9°.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_4H_5N^{II}$ (67,05)		20,96	21,14	0,58	0,89
	Gef.	20,65	20,81	0,57	0,86
	EM	− 0,31	+ 0,33	− 0,01	− 0,03

N-Methyl-pyrrol.

Das aus München stammende Präparat wurde nochmals im Wasserstoffstrom destilliert.

$d_4^{16,0} = 0{,}9106$. — $n_\alpha = 1{,}48454$, $n_{He} = 1{,}48890$, $n_\beta = 1{,}49945$, $n_\gamma = 1{,}50859$ bei 16,0°.

---

[1]) G. **24**, I, 278 (1894). [2]) Ph. Ch. **16**, 214 (1895).

Digitized by Google

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_7N^{III}F_2$ (81,07)	25,89	26,10	0,69	1,07
Gef.	25,50	25,69	0,66	1,06
EM	− 0,39	− 0,41	− 0,03	− 0,01

2,4-Dimethyl-pyrrol.

Das eine Präparat (I) wurde aus dem Äthylester der 2,4-Dimethyl-pyrrol-3,5-dicarbonsäure nach den Angaben von Knorr[1]) gewonnen, das andere (II) erhielten wir in reiner Form von Herrn Fischer.

I. $d_4^{12,3} = 0{,}9289$. — $n_\alpha = 1{,}49631$, $n_{He} = 1{,}50037$, $n_\beta = 1{,}51040$ bei 12,3°.

II. $d_4^{13,7} = 0{,}9273$. — $n_\alpha = 1{,}49536$, $n_{He} = 1{,}49942$, $n_\beta = 1{,}50947$ $n_\gamma = 1{,}51828$ bei 13,7°.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_9N^{II}F_2$ (95,08)		30,16	30,37	0,72	1,12
Gef.	I	29,91	30,12	0,72	—
	II	29,92	30,13	0,72	1,16
EM		− 0,24	− 0,24	± 0,00	+ 0,04

2,5-Dimethyl-pyrrol.

Das Präparat wurde aus dem Äthylester der 2,5-Dimethyl-pyrrol-3-carbonsäure dargestellt.

$d_4^{16,8} = 0{,}9393$. — $n_\alpha = 1{,}50354$, $n_{He} = 1{,}50783$, $n_\beta = 1{,}51828$, $n_\gamma = 1{,}52750$ bei 16,8°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_9N^{II}F_2$ (95,08)	30,16	30,37	0,72	1,12
Gef.	29,95	30,17	0,74	1,19
EM	− 0,21	− 0,20	+ 0,02	+ 0,07

2,3,5-Trimethyl-pyrrol.

Das erste Präparat wurde aus dem Äthylester der 2,3,5-Trimethyl-pyrrol-4-carbonsäure nach den Angaben von Knorr und Hess[2]) bereitet; das andere war ein fertiges reines Präparat.

I. $d_4^{15,8} = 0{,}9351$. — $n_\alpha = 1{,}50474$, $n_{He} = 1{,}50888$, $n_\beta = 1{,}51892$, $n_\gamma = 1{,}52745$ bei 15,8°.

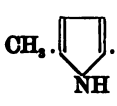
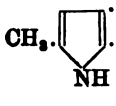
II. $d_4^{12,5} = 0{,}9378$. — $n_\alpha = 1{,}50509$, $n_{He} = 1{,}50924$, $n_\beta = 1{,}51937$, $n_\gamma = 1{,}52825$ bei 12,5°:

		M_α	M_D	$M_\beta - _\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{11}N^{II}F_2$ (109,10)		34,75	34,99	0,79	1,23
Gef.	I	34,59	34,83	0,81	1,31
	II	34,51	34,75	0,82	1,33
EM (Mittel)		− 0,20	− 0,20	+ 0,03	+ 0,09

[1] A. **236**, 322ff. (1886). [2]) B. **44**, 2761 f. (1911).

Digitized by Google

Tabelle I: *Pyrrole.*[1])

Nr.	Formel	$d_4^{t^0}$	$n_{He}^{t^0}$	$E\,\Sigma_a$	$E\,\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_a)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_a)$	Beobachtungen anderer Forscher[2])
1		0,956	1,506	− 0,46	− 0,49	− 2%	− 3%	vgl. oben.
2		0,907	1,487	− 0,48	− 0,51	− 4%	− 1%	Pictet, B. 37, 2792 (1904); $d_4^{t^0} = 0{,}910$; $n_D^{t^0} = 1{,}489$
3		0,922	1,497	− 0,25	− 0,25	± 0%	+ 4%	
4		0,937	1,506	− 0,22	− 0,21	+ 3%	+ 6%	Nasini u. Carrara, G. 24, 278 (1894): $d_4^{t^0} = 0{,}935$; $n_D^{t^0} = 1{,}504$
5		0,932	1,506	− 0,18	− 0,18	+ 4%	+ 8%	

Zu der Tabelle ist wenig zu bemerken. Die mäßige Depression der Stammsubstanz wird durch Methylierung am Stickstoff nicht verändert, da ein Substituent an dieser Stelle keine oder nur eine geringe Störung in dem Neutralisationsgrad der Doppelbindungen des Ringes hervorruft. Diese Wirkung tritt erst ein, wenn Kernwasserstoffe durch Methyl ersetzt werden, doch ist sie entsprechend dem spektrochemischen Grundcharakter nur schwach. Der Ort der Substitution ist dabei anscheinend wenig von Belang; man wird daher in der Pyrrolgruppe die Spektrochemie vermutlich nicht zur Entscheidung von Fragen der Ortsisomerie heranziehen können, wenn nicht etwa die Verhältnisse bei Derivaten mit einer aktiven Konjugation anders liegen, was noch zu prüfen ist.

[1] Die Siedepunkte unserer Präparate fanden wir regelmäßig einige Grade tiefer, als in der Literatur angegeben ist, weil wir die Substanzen in einem ziemlich lebhaften Wasserstoffstrom destillierten. Wir sehen daher von der Wiedergabe dieser Zahlen ab.

[2]) Die hier angegebenen Werte wurden durch Umrechnung aus den Originaldaten erhalten.

Digitized by Google

II. Pyrazol.

Mit dieser Körpergruppe haben wir uns eingehend beschäftigt, einmal ihrer selbst wegen, um auf optischem Wege zu prüfen ob etwa Formeln mit einem Dreiring für diese Substanzen oder einzelne von ihnen in Betracht kommen, und zweitens weil die bei diesen einfacher gebauten Verbindungen gesammelten Erfahrungen zur Aufklärung der Konstitution der Indazole verwendet werden sollten.

Die Hauptschwierigkeit bei der spektrochemischen Untersuchung der Pyrazole bestand darin, ein zweckmäßiges Verfahren zur Berechnung der theoretischen Werte ihrer Mol-Refraktionen und -Dispersionen zu finden.

Die Moleküle der Pyrazole enthalten die Gruppe C—NH—N=C oder C—N(R)—N=C. Für das einfach gebundene Stickstoffatom darf man ohne Bedenken die optischen Äquivalente einsetzen, die diesem Element in primären und sekundären aliphatischen Aminen zukommen, denn Brühl[1]) hat bereits darauf hingewiesen, daß die spektrochemischen Konstanten des Stickstoffs in einer Gruppe NHR für primäre Amine und Hydrazine von der Form $NH_2.NHR$ ungefähr die gleichen sind, und daß dasselbe für den Stickstoff der Gruppe NRR′ in sekundären Aminen und Hydrazinen vom Typus $NH_2.NRR'$ gilt. Wir haben uns überdies durch eine Anzahl neuer Bestimmungen und Berechnungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, von der Richtigkeit der Brühlschen Annahme überzeugt.

Anders steht es mit dem doppelt gebundenen Stickstoffatom. Schon Brühl[2]) hat sich bemüht, die Atomrefraktionen des *Carbimstickstoffs* $N^{=C}$ in verschiedenen Arten von Verbindungen zu ermitteln. Daß er sie in acyclischen Substanzen höher fand als in ungesättigten Fünfringen, ist ein weiterer Beweis dafür, daß die Erscheinung der spektrochemischen Depression in derartigen heterocyclischen Körpern *ganz allgemein* auftritt. Für die Ableitung der gesuchten Atomrefraktionen scheiden aus diesem Grund solche ringförmigen Substanzen aus.

Von offenkettenförmigen Verbindungen ohne Konjugation hat Brühl die Oxime, 2 Alkylidenamine, das Dipropyl-carbimid

---

[1]) Ph. Ch. **25**, 596 (1898); **79**, 51 Anm. (1912).
[2]) Ph. Ch. **79**, 29ff., 46ff. (1912).

Digitized by Google

und einige Imidoäther für die Berechnung herangezogen; ein Material, das später auch Eisenlohr[1]) benutzt hat. Da es nach bestimmten Richtungen hin ergänzungsbedürftig erschien, haben wir eine Reihe weiterer, hierher gehöriger Verbindungen dargestellt und optisch untersucht, um möglichst sichere Werte für den Carbimstickstoff zu erhalten. Wir gingen dabei von der Annahme aus, daß die spektrochemischen Konstanten des Carbimstickstoffes in den verschiedenen Bindungsformen $^{C}{-}N{=}^{C}$, $^{O}{-}N{=}^{C}$ und $^{N}{-}N{=}^{C}$ annähernd gleich sein würden, wie dies für den einfach gebundenen Stickstoff in Verbindungen vom Typus $NH_2.R$, $NH_2.OH$, $NH_2.NH_2$ und $NH_2.NHR$ (R = Alkyl) gilt. Wir haben uns aber davon überzeugen müssen, daß jene Voraussetzung nicht in dem erwarteten Maß zutrifft, die Verhältnisse beim Carbimstickstoff vielmehr verwickelter sind.

So mußte man sich schließlich für die Ableitung der erforderlichen Atomrefraktionen auf rein aliphatische *Hydrazone* beschränken, doch traten auch bei diesen Körpern, abgesehen von anderen Schwierigkeiten, eigentümliche Erscheinungen auf, die von neuem bewiesen, wie außerordentlich empfindlich der Stickstoff in seinem optischen Verhalten gegen Struktureinflüsse aller Art ist.

Über alle diese Versuche und das dabei gesammelte Material soll an anderer Stelle berichtet werden. Hier seien nur die Atomrefraktionen für $^{N}{-}N{=}^{C}$ wiedergegeben, die wir *vorläufig* aus den bisherigen Beobachtungen abgeleitet haben:

$^{N}{-}N{=}^{C}$	H_α	D	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
	3,40	3,46	0,19	0,34

Wir bemerken ausdrücklich, daß diese Werte noch etwas unsicher sind, und es namentlich noch nicht feststeht, wieweit sie für *alle* Arten von Hydrazonen verwendbar sind. Darüber sollen noch besondere Versuche angestellt werden. Immerhin läßt sich auf Grund des vorliegenden Materials sagen, daß die möglichen Fehler jener Zahlen verhältnismäßig gering sein werden; für die meisten Zwecke wird man daher diese Werte schon jetzt benutzen dürfen. Insbesondere gilt dies für die vorliegende Untersuchung, da es bei ihr weniger auf die absolute Größe der Konstanten, als auf deren gegenseitiges Ver-

[1]) Ph. Ch. 79, 137 (1912).

Digitized by Google

hältnis ankommt, dieses aber durch jene Unsicherheit kaum berührt wird, denn die etwaigen Fehler gehen in alle Zahlen gleichförmig ein.

Die „theoretischen" Mol-Refraktionen und -Dispersionen aller Pyrazole und Indazole sind daher mit Hilfe jener Werte berechnet worden.

Präparate von Pyrazolen.

Die meisten Präparate wurden nach bekannten Methoden dargestellt und stimmten in ihren Eigenschaften mit den Angaben in der Literatur überein. Es genügen daher die in Tab. IIa gegebenen Zitate; vereinzelte neue Beobachtungen über Siedepunkte der Basen und Schmelzpunkte ihrer Pikrate finden sich gleichfalls in jener Tabelle und den dazu gehörigen Fußnoten. Flüssige Pyrazole wurden, wenn möglich, über ihre Pikrate gereinigt; anderenfalls wurde ihre Reinheit, soweit es nötig erschien, durch Analysen kontrolliert. Einzelheiten über die Darstellung einer Anzahl von Pyrazolen sind in der Dissertation des einen von uns beschrieben[1]); nur über die folgenden Verbindungen mögen auch hier einige Angaben Platz finden.

3,4-Dimethyl-pyrazol (Nr. 3, S. 52).

Zur Gewinnung dieser bisher noch nicht bekannten Base ging man vom Oxymethylen-äthyl-methyl-keton, $CH_3—CO—C(CH_3)=CH.OH$, aus. Bei der Darstellung dieser Verbindung aus Methyl-äthyl-keton und Ameisensäureäthylester hielt man sich genau an die ausführliche Vorschrift von R. Schulze[2]); nur erwies es sich als zweckmäßig, das Rohprodukt nach dem Verjagen des Äthers nicht sofort zu destillieren, sondern durch starkes Abkühlen nach Möglichkeit zur Krystallisation zu bringen und die ausgeschiedene Masse dann für sich zu rektifizieren. Es gelang auf diese Weise, die Ausbeute an reinem Oxymethylen-derivat ungefähr zu verdoppeln.

Zur Überführung in das Pyrazol fügte man zu einer alkoholischen Lösung von 3 g der Oxymethylen-verbindung in kleinen Mengen 4 g Hydrazinsulfat und 2,5 g in Wasser gelöstes Ätznatron, wobei die Umsetzung unter Gelbfärbung und geringer Erwärmung vor sich ging. Nach einigem Stehen wurde das Pyrazol durch konz. Natronlauge abgeschieden, in ätherischer Lösung getrocknet und rektifiziert. Das Destillat erstarrte und konnte aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert werden.

Kurze, derbe, sternförmig verwachsene Krystalle. In allen gebräuchlichen organischen Mitteln leicht löslich. Schmelzp. 58°.

0,0721 g Subst.: 18,7 ccm N (13°, 736 mm).

$C_5H_8N_2$ Ber. N 29,2 Gef. N 29,5.

---

[1]) W. Kohlhaas, Marburg 1923.

[2]) Dissertation, Kiel 20ff. (1906).

Digitized by Google

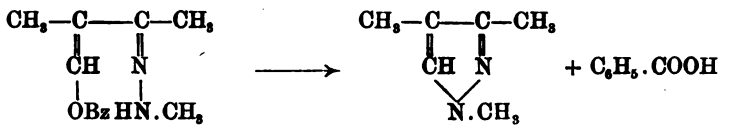
Das *Pikrat* scheidet sich aus Äther in langen, flachen, goldgelben Nadeln ab, aus Benzol in dünnen Schuppen. In der Hitze mäßig löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol. Schmelzp. 153°.

1,3,4-Trimethyl-pyrazol (Nr. 10, S. 52).

Erste Darstellungsweise. Zunächst bereitete man den bereits von Schulze[1]) beschriebenen *Benzoesäureester* des *Oxymethylen-äthyl-methyl-ketons*, indem man, abweichend von Schulzes Vorschrift, zu dem rohen Natriumsalz in absolut-ätherischer Aufschlämmung die äquimolekulare Menge Benzoylchlorid zutropfen ließ. Nach einigen Minuten trat eine stürmische Reaktion ein, worauf man das Gemisch noch 24 Stunden an einem kühlen Ort stehen ließ. Die Aufarbeitung geschah ähnlich, wie sie Schulze beschreibt. Den Schmelzpunkt der Substanz fanden wir, wie angegeben, bei 118—119°.

Äquimolekulare Mengen von diesem Ester, Methylhydrazin-sulfat und Natriumacetat erhitzte man in Eisessig einige Zeit auf dem Wasserbad, filtrierte das nach dem Erkalten ausgeschiedene Natriumsulfat ab, neutralisierte mit starker Natronlauge, nahm das Pyrazol in Äther auf, trocknete über Natriumsulfat, verdampfte den Äther und rektifizierte den Rückstand.

Da die Bildung der Base nach dem Schema



vor sich gegangen sein muß, stellt das Reaktionsprodukt, ein farbloses Öl, das unter gewöhnlichem Druck bei 163—165°, unter 10—11 mm bei 61—62° siedet, das *1,3,4-Trimethyl-pyrazol* dar. Sein *Pikrat* krystallisiert aus Wasser, in dünnen, glänzenden, zackigen Blättchen und schmilzt bei 147—148°.

Zweite Darstellungsweise. Als man *freies* Oxymethylen-äthyl-methyl-keton in wäßrig-alkoholischer Lösung mit *freiem* Methylhydrazin — aus dem Sulfat und der äquivalenten Menge Natronlauge — reagieren ließ, entstand dasselbe Trimethyl-pyrazol, und zwar ausschließlich, denn es wurde nur das Pikrat vom Schmelzp. 147—148° erhalten ohne Beimengung eines Isomeren. Da sich theoretisch auch das 1,4,5-Trimethyl-derivat hätte bilden können, ist der Verlauf der Reaktion ein neuer Beweis dafür, daß, wie Auwers und Broche[2]) feststellten, eine Abneigung gegen die Bildung von 1,5-Dialkyl-pyrazolen besteht.

Dritte Darstellungsweise. Das oben beschriebene 3,4-Dimethyl-pyrazol erhitzte man mit der zweifach molekularen Menge Jodmethyl 8 Stunden im Rohr auf 100° und unterwarf das zum größten Teil aus quartärem Salz bestehende Reaktionsprodukt der trocknen Destillation. Diese

---

[1]) a. a. O., 25f. [2]) B. 55, 3880 (1922).

Digitized by Google

Arbeitsweise ist wegen der schlechten Ausbeute, die man an reinem Trimethyl-pyrazol erhält, weniger zu empfehlen als die anderen Verfahren.

0,0613 g Subst.: 13,2 ccm N (14°, 758 mm).

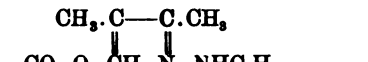
$C_6H_{10}N_2$ Ber. N 25,4 Gef. N 25,1.

1-Phenyl-3,4- und 4,5-dimethyl-pyrazol (Nr. 19 u. 20, S. 53).

Da verschiedene für unsere Untersuchung nötige Pyrazole nach der Stoermerschen Methode durch Erhitzen von Pyrazolonen mit Phosphortribromid im Rohr gewonnen wurden, und es zweifelhaft erschien, ob nicht unter diesen Bedingungen eine partielle Umlagerung des normalen Produktes der Reaktion eintreten könne, haben wir das *1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazol* einmal nach dem genannten Verfahren und zweitens aus dem Benzoesäureester des Oxymethylen-äthyl-methyl-ketons dargestellt.

Im ersten Fall arbeiteten wir nach den Angaben von Stoermer und Martinsen[1]), die wir bestätigen können.

Im zweiten Fall versetzten wir eine Lösung des benzoylierten Oxymethylen-derivates in Eisessig mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin, das in gleichen Teilen Alkohol und Eisessig gelöst war. Ließ man die Mischung 24 Stunden stehen und erwärmte zum Schluß noch etwas, so erhielt man gleich das Pyrazol. Arbeitete man aber bereits nach 1—2 Stunden auf, so gelang es, das Zwischenprodukt der Reaktion, das *Phenylhydrazon*



zu fassen.

Der Körper krystallisiert aus Leichtbenzin in gelben Nädelchen, die bei 117—118° schmelzen. An der Luft färbt sich die Substanz orange und verwandelt sich allmählich in eine harzige Masse. Wegen ihrer geringen Beständigkeit konnte die Verbindung nicht regelmäßig gewonnen werden

0,1205 g Subst.: 10,3 ccm N (19°, 744 mm).

$C_{18}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 9,5 Gef. N 9,6.

Die Base, die entweder direkt oder durch Verseifung des isolierten Zwischenproduktes erhalten wurde, stimmte in jeder Beziehung mit dem auf dem ersten Weg dargestellten Präparat überein; die Stoermersche Methode liefert also einheitliche Pyrazole.

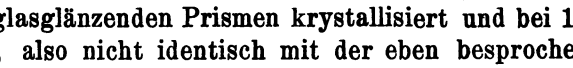
Der Siedepunkt des *1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazols* liegt nach unseren Beobachtungen unter 10—11 mm Druck bei 148°. Das bei 122° schmelzende *Pikrat* krystallisiert aus Wasser in hellgelben, glasglänzenden Prismen oder derben Tafeln.

---

[1]) A. **352**, 330 (1907).

Digitized by Google

Läßt man auf das *freie* Oxymethylen-äthyl-methyl-keton in wäßrig-alkoholischer Lösung *salzsaures* Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so entsteht ein *Dimethyl-phenyl-pyrazol*, dessen *Pikrat* aus Alkohol in grünstichig-gelben, kurzen, glasglänzenden Prismen krystallisiert und bei 106—108° schmilzt, also nicht identisch mit der eben besprochenen Verbindung ist. Daraus folgt, daß die Umsetzung im Sinne der Formeln



verlaufen, und das *4,5-Dimethyl-1-phenyl-pyrazol* entstanden ist. Phenylhydrazin greift also unter diesen Bedingungen im Gegensatz zum Methylhydrazin an der Oxymethylen-gruppe des Ketons an und bildet ein 1,5-Derivat, was gleichfalls mit Beobachtungen von Auwers und Broche (a. a. O.) im Einklang steht.[1])

Die Base ist ein farbloses Öl, das unter 11 mm Druck bei 141° siedet.

Aus Oxymethylen-äthyl-methyl-keton und *freiem* Phenylhydrazin erhielten Balbiano und Severini[2]) ein Gemisch von 3,4- und 4,5-Dimethyl-phenyl-pyrazol.[3])

1-Phenyl-3,5-dimethyl-4-chlor-pyrazol (Nr. 25, S. 54).

Zu einer stark gekühlten Lösung von 1-Phenyl-3,5-dimethyl-pyrazol in abs. Äther gab man allmählich $1^1/_4$ Mol gleichfalls gut gekühltes Sulfurylchlorid und ließ die Temperatur nicht über 0° steigen. Nach einiger Zeit versetzte man mit Wasser, hob die ätherische Schicht ab, schüttelte die wäßrige mehrfach mit Äther durch, wusch die gesammelten ätherischen Auszüge mit Soda und Wasser, trocknete über Chlorcalcium und rektifizierte nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum.

Schwach gelbliches Öl, das unter 10—11 mm Druck bei 162—165° siedet.

0,2187 g Subst.: 0,1531 g AgCl.

$C_{11}H_{11}N_2Cl$ Ber. Cl 17,2 Gef. Cl 17,3.

[1]) Vgl. auch das verschiedene Verhalten von Hydrazin gegen Oxymethylen-cyclohexanon; Auwers, Buschmann und Heidenreich, A. 435, 277 (1924).

[2]) G. 23 I, 810ff. (1903). [3]) Balbiano, G. 28 I, 389 (1898).

Digitized by Google

In ganz entsprechender Weise gewann man aus dem *1-Phenyl-pyrazol* dessen *4-Chlor-derivat*, das bereits von Severini[1]) durch Einwirkung von Natriumhypochlorit auf das Phenylpyrazol dargestellt worden ist. Die Substanz schmolz, wie angegeben, bei 75°.

Beobachtungsmaterial.

Von den meisten Pyrazolen, die wir untersuchten, wurden Bestimmungen an mehreren Präparaten, z. T. wiederholt, ausgeführt. Im allgemeinen stimmten die Beobachtungen innerhalb der Fehlergrenzen überein; wir führen daher im folgenden jeweils nur eine Bestimmungsreihe an, die sich auf das am sorgfältigsten gereinigte Präparat bezieht. Nur in den wenigen Fällen, in denen die Einzelbeobachtungen etwas mehr voneinander abwichen, geben wir mehrere Reihen wieder. Ebenso teilen wir mehrere Beobachtungsreihen für eine Verbindung mit, wenn die betreffenden Präparate auf verschiedenen Wegen gewonnen waren. In die Tabelle IIb wurden die Mittelwerte eingesetzt. Für den Vergleich des spez. Brechungsvermögens der einzelnen Substanzen dienen die unter $E\Sigma_D^{20}$ verzeichneten Werte.

Wir betrachten an der Hand von Tabelle II[b] S. 52—54 zunächst die *1-Phenyl-pyrazole* (Nr. 14—26), weil bei ihnen gesetzmäßige Beziehungen zwischen Struktur und spektrochemischem Verhalten erkennbar sind.

Daß das *1-Phenyl-pyrazol* selber im Gegensatz zur Stammsubstanz leichte Exaltationen aufweist, ist eine naturgemäße Folge der Konjugation zwischen einer Doppelbindung des Benzolkerns mit den Restvalenzen des Stickstoffatoms; dieselbe Erscheinung kehrt bei allen aromatischen Basen wieder.

Sehr bemerkenswert ist nun die verschiedene Wirkung eines *Methyls*, je nachdem es in 3- oder 5-Stellung eintritt (Nr. 15 u. 16), denn im ersten Fall erhöht es die Exaltationen beträchtlich, im anderen vermindert es sie. Treten 2 Methyle gleichzeitig an diese Plätze (Nr. 21), so hebt sich entsprechend ihr Einfluß ungefähr auf. Die Vereinigung von 3- und 4-ständigem Methyl (Nr. 19) ruft die stärkste Wirkung hervor, während 4- und 5-ständiges Methyl (Nr. 20) sich wiederum neutralisieren. Im übrigen scheinen Substituenten in 4-Stellung nur eine verhältnismäßig schwache Wirkung auszuüben, denn das 3,4,5-*Trimethyl-derivat* (Nr. 24) stimmt in seinem spezifischen Brechungs- und Zerstreuungsvermögen annähernd mit der 3,5-*Dimethylverbindung* (Nr. 21) überein, und ähnlich weisen auch das

[1]) G. 23 I, 285 (1893).

Digitized by Google

Tabelle IIa:

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	t	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t
1	Pyrazol[2])	$C_3H_4N^{I\,N\text{-}N=C}\vert$	68,05	99,8°	*1,0012*	*1,46633*	*1,47027*
				99,8°	*1,0025*	*1,46267*	*1,46652*
2	3-Methyl-pyrazol[3]) . . .	$C_4H_6N^{I\,N\text{-}N=C}\vert$	82,07	16,3°	1,0203	1,49330	1,49717
3	3,4-Dimethyl-pyrazol . .	$C_5H_8N^{I\,N\text{-}N=C}\vert$	96,08	99,3°	*0,9325*	*1,46203*	*1,46582*
4	3-Methyl-4-brom-pyrazol[4])	$C_4H_5N^{I\,N\text{-}N=C}Br\vert$	160,98	99,6°	*1,5638*	*1,51402*	*1,51823*
5	3,4,4,5-Tetramethyl-pyrazol[5])	$C_7H_{12}{}^{N\text{-}N_2=C}$	124,12	99,5°	*0,8803*	*1,43489*	*1,43781*
6	1-Methyl-pyrazol[6]) . . .	$C_4H_6N^{II\,N\text{-}N=C}\vert$	82,07	13,7°	0,9929	1,47504	1,47873
7	1,3-Dimethyl-pyrazol[7]) . .	$C_5H_8N^{II\,N\text{-}N=C}\vert$	96,08	15,2°	0,9628	1,46769	1,47118
				17,1°	0,9747	1,47456	1,47816
8	1-Äthyl-3-methyl-pyrazol[7])	$C_6H_{10}N^{II\,N\text{-}N=C}\vert$	110,10	14,9°	0,9491	1,47113	1,47472
9	1-Benzyl-3-methyl-pyrazol[7])	$C_{11}H_{12}N^{II\,N\text{-}N=C}\vert$	172,12	14,2°	1,0541	1,55147	1,55643
10	1,3,4-Trimethyl-pyrazol	$C_6H_{10}N^{II\,N\text{-}N=C}\vert$	110,10	22,5°	0,9494	1,47145	1,47495
				19,4°	0,9493	1,47192	1,47542
11	1,3,5-Trimethyl-pyrazol[8])	$C_6H_{10}N^{II\,N\text{-}N=C}\vert$	110,10	37,5°	0,9304	1,46526	1,46865
12	1-Benzyl-3,5-dimethyl-pyrazol[7])	$C_{12}H_{14}N^{II\,N\text{-}N=C}\vert$	186,13	15,0°	1,0383	1,54628	1,55113
13	1,3,4,5-Tetramethyl-pyrazol[9])	$C_7H_{12}N^{II\,N\text{-}N=C}\vert$	124,12	23,4°	0,9442	1,47634	1,47974
14	1-Phenyl-pyrazol[10]) . . .	$C_9H_8N^{II\,N\text{-}N=C}\vert_4$	144,08	14,6°	1,1177	1,59160	1,59890
				14,4°	1,1152	1,59160	1,59894

[1]) Bestimmungen bei höherer Temperatur sind durch *cursiven* Druck gekennzeichnet. Dies gilt auch für die späteren Tabellen.

[2]) Das erste Präparat stammte von Herrn Claisen; das zweite wurde aus Propargylacetat und Hydrazin dargestellt.

[3]) Nach Knorr, A. 279, 217 (1894).

[4]) Aus 3-Methyl-pyrazol und Brom in wäßriger Lösung. Schmelzp. 76° bis 77°; Knorr (a. a. O., S. 227) fand Schmelzp. 67°. — Ber. Br 49,6. Gef. Br 49,6. — Das *Pikrat* bildet hellgelbe, feine, seidenglänzende Nädelchen und schmilzt bei 158°.

[5]) Nach Knorr, a. a. O., S. 235. — Das *Pikrat* krystallisiert aus Wasser oder Alkohol in hellgelben, glasglänzenden, flachen Nadeln vom Schmelzp. 192°.

[6]) Nach Dedichen, B. 39, 1845 (1906). — *Pikrat*: Rosetten von hellgelben Nadeln aus Alkohol oder Benzol. Schmelzp. 148°.

Digitized by Google

Pyrazole.[1])

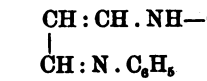
n^t_β	n^t_γ	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_γ	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$	Nr.
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.					
1,47946	*1,48666*	19,00	*18,84*	19,17	*18,97*	0,55	*0,45*	0,91	*0,70*	*−0,16*	*−0,20*	*−0,10*	*−0,21*	1
1,47558	—		*18,68*		*18,82*		*0,45*		—	*−0,32*	*−0.35*	*−0,10*	—	
1,50656	1,51465	23,60	23,39	23,79	23,54	0,62	0,53	1,03	0,86	−0.21	−0 25	−0,09	−0,17	2
1,47410	—	28,20	*28,33*	28,40	*28,53*	0,69	*0,63*	1,14	—	*+0,13*	*+0,13*	*−0,06*	—	3
1,52820	*1,53677*	31,19	*30,99*	31,43	*31,21*	0,80	*0,72*	1,32	*1,15*	*−0,20*	*−0,22*	*−0,08*	*−0,17*	4
1,44384	—	36,80	*36,78*	37,05	*37,00*	0,83	*0,66*	1,42	—	*−0,02*	*−0,05*	*−0,17*	—	5
1,48787	—	23,77	23.27	23.96	23,43	0.65	0,54	1,06	—	−0,50	−0,53	−0,11	—	6
1,47959	1,48686	28,36	27,72	28,58	27,90	0,72	0,61	1,17	0,97	−0,64	−0,68	−0,11	−0,20	7
1,48678	1,49403		27,73		27,91		0,61		0,97	−0,63	−0,67	−0,11	−0,20	
1,49292	1,49008	32,96	32,43	33,20	32,64	0,79	0,70	1,29	1,11	−0,53	−0,56	−0,09	−0,18	8
1,56872	1,57938	52,27	52,13	52,69	52,52	1,37	1,34	2,23	2,17	−0,14	−0,17	−0,03	−0,06	9
1,48334	1,49061	32,96	32,44	33,20	32,65	0,79	0,70	1,29	1,12	−0,52	−0,55	−0,09	−0,17	10
1,48382	1,49114		32,47		32,68		0,70		1,13	−0,49	−0,52	−0,09	−0,16	
1,47678	1,48409	32,96	32,73	33,20	32,94	0,79	0,71	1,29	1,13	−0,23	−0,26	−0,08	−0,16	11
1,56292	1,57312	56,87	56,79	57.31	57,20	1,45	1,42	2,34	2,29	−0,08	−0,11	−0,03	−0,05	12
1,48811	1,49528	37,56	37,10	37,82	37,33	0,86	0,78	1,40	1,25	−0,46	−0,49	−0,08	−0,15	13
1,61747	1,63470	43,06	43,60	43,45	44.03	1,23	1,53	2,00	2,54	+0,54	+0,58	+0,30	+0,54	14
1,61755	1,63450		43,70		44,14		1,54		2,53	+0,64	+0,69	+0,31	+0,53	

[7]) Präparat von Herrn Broche.

[8]) Nach Knorr, a. a. O., S. 232. — *Pikrat*: lange, dünne, seidig glänzende Nädelchen. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol. Schmelzpunkt 147°.

[9]) Nach Knorr, a. a. O., S. 235. — Das *Pikrat* bildet hellgelbe, glasglänzende Nadeln und ist im allgemeinen schwerer löslich als ähnliche Pikrate. Schmelzp. 191—193°.

[10]) Das erste Präparat wurde aus Epichlorhydrin nach Balbiano (G. 17, 177 [1887]) dargestellt; das zweite aus der Base



nach Streitwolf (Dissert. Kiel 1904, S. 24).

Digitized by Google

Tabelle IIa:

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	t	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t
15	1-Phenyl-3-methyl-pyrazol[1]	$C_{10}H_{10}N^{II}N{-}N{=}C\vert_4$	158,10	17,1°	1,0793	1,58496	1,59210
16	1-Phenyl-5-methyl-pyrazol[2]	$C_{10}H_{10}N^{II}N{-}N{=}C\vert_4$	158,10	12,4°	1,0936	1,57925	1,58550
17	1-Phenyl-4-chlor-pyrazol	$C_9H_7N^{II}N{-}N{=}CCl\vert_4$	178,53	99,8°	*1,1725*	*1,56160*	*1,56826*
18	1-Phenyl-4-brom-pyrazol[3]	$C_9H_7N^{II}N{-}N{=}CBr\vert_4$	222,99	99,3°	*1,4360*	*1,58293*	*1,58997*
19	1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazol[4]	$C_{11}H_{12}N^{II}N{-}N{=}C\vert_4$	172,12	19,8°	1,0606	1,58023	1,58739
20	1-Phenyl-4,5-dimethyl-pyrazol	$C_{11}H_{12}N^{II}N{-}N{=}C\vert_4$	172,12	16,5°	1,0635	1,58112	1,58828
				18,1°	1,0665	1,56933	1,57539
21	1-Phenyl-3,5-dimethyl-pyrazol[1]	$C_{11}H_{12}N^{II}N{-}N{=}C\vert_4$	172,12	16,6°	1,0586	1,56897	1,57503
22	1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol[5]	$C_{10}H_9N^{II}N{-}N{=}CCl\vert_4$	192,55	16,2°	1,1971	1,57516	1,58127
23	1-Phenyl-5-methyl-3-chlor-pyrazol[6]	$C_{10}H_9N^{II}N{-}N{=}CCl\vert_4$	192,55	15,3°	1,2106	1,58046	1,58653
24	1-Phenyl-3,4,5-trimethyl-pyrazol[7]	$C_{12}H_{14}N^{II}N{-}N{=}C\vert_4$	186,13	18,7°	1,0453	1,56543	1,57152
25	1-Phenyl-3,5-dimethyl-4-chlor-pyrazol	$C_{11}H_{11}N^{II}N{-}N{=}CCl\vert_4$	206,57	15,8°	1,1472	1,57270	1,57873
26	1-Phenyl-3,5-dimethyl-4-brom-pyrazol[8]	$C_{11}H_{11}N^{II}N{-}N{=}CBr\vert_4$	251,03	14,7°	1,3568	1,58868	1,59500

4-Chlor- und 4-Brom-phenyl-indazol (Nr. 17 u. 18), die an Stelle des noch nicht bekannten 4-Methyl-derivats untersucht wurden, nur geringe Unterschiede gegen die Konstanten der Stammsubstanz auf. Andererseits verstärkt jedoch der Zutritt eines Chlor- oder Bromatoms in 4-Stellung (Nr. 25 u. 26) die Exaltationen des 3,5-Dimethyl-derivats. Auch sonst zeigt sich der Einfluß der Halogene hier schwankend, denn in den vollkommenen substituierten Verbindungen Nr. 24—26 steigert Ersatz eines Methyls

[1]) Präparat von Herrn Broche.

[2]) Aus dem Jodmethylat.

[3]) Nach Balbiano, G. 19, 128 (1889).

[4]) Das erste Präparat wurde aus Dimethyl-phenyl-pyrazolon dargestellt; das zweite aus dem Benzoylderivat des Oxymethylen-äthyl-methyl-ketons.

[5]) Nach Michaelis, B. 31, 2907 (1898).

[6]) Nach Michaelis, A. 338, 285 (1905). — Ber. Cl 18,4. Gef. Cl 18,3.

[7]) Nach Knorr und Jochheim, B. 36, 1277 (1903).

[8]) Nach Balbiano, B. 23, 1452 (1890).

Digitized by Google

Pyrazole (Fortsetzung).

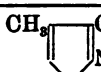
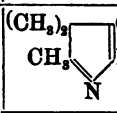
n_β^t	n_γ^t	M_a		M_D		$M_\beta - M_a$		$M_\gamma - M_a$		EM_a	EM_γ	$E(M_\beta - M_a)$	$E(M_\gamma - M_a)$	Nr.
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.					
1,61068	—	47,67	49,09	48,07	49,58	1,29	1,74	2,11	—	+1,42	+1,51	+0,45	—	15
1,60120	1,61534	47,67	48,06	48,07	48,48	1,29	1,48	2,11	2,41	+0,39	+0,41	+0,19	+0,80	16
1,58540	—	47,91	*49,35*	48,32	*49,83*	1,32	*1,71*	2,14	—	*+1,44*	*+1,51*	*+0,39*	—	17
1,60804	—	50,67	*51,89*	51,09	*52,41*	1,41	*1,81*	2,29	—	*+1,22*	*+1,32*	*+0,40*	—	18
1,60613	1,62376	52,27	54,03	52,69	54,57	1,37	1,95	2,23	3,25	+1,76	+1,88	+0,58	+1,02	19
1,60685	1,62456		53,95		54,49		1,93		3,24	+1,68	+1,80	+0,56	+1,01	
1,59066	1,60437	52,27	52,90	52,69	53,36	1,37	1,61	2,23	2,64	+0,63	+0,67	+0,24	+0,40	20
1,59047	1,60435	52,27	53,26	52,69	53,73	1,37	1,64	2,23	2,69	+0,99	+1,04	+0,27	+0,46	21
1,59650	1,61021	52,51	53,17	52,94	53,63	1,39	1,60	2,25	2,61	+0,66	+0,69	+0,21	+0,36	22
1,60159	1,61512	52.51	52,97	52,94	53,42	1,39	1,56	2,25	2,55	+0,46	+0,48	+0,17	+0,30	23
1,58685	1,60080	56,87	58,04	57,31	58,55	1,45	1,79	2,34	2,94	+1,17	+1,24	+0,84	+0,60	24
1,59393	—	57,11	59,31	57,55	59,82	1,46	1,79	2,37	—	+2,20	+2,27	+0,33	—	25
1,61070	—	59,86	62,32	60,33	62,87	1,55	1,88	2,52	—	+2,46	+2,54	+0,33	—	26

durch Halogen die Exaltationen, in den Substanzen Nr. 21—23 setzt er sie dagegen herab. Die optischen Verhältnisse dieser komplizierter gebauten Verbindungen sind also so verwickelt, daß für spektrochemische Konstitutionsbestimmungen kein sicherer Boden vorhanden ist; nur die *ein- und zweifach alkylierten 1-Phenyl-pyrazole* wird man nach ihrem optischen Verhalten voneinander unterscheiden können.

Würde sich die bei diesen Phenyl-pyrazolen gewonnene Erkenntnis auf die *N-Alkyl-derivate* des Pyrazols und die am Stickstoff nicht substituierten Stammkörper übertragen lassen, so könnte man immerhin mit dem Ergebnis der Untersuchung zufrieden sein. Leider ist dies aber nicht der Fall, denn der Eintritt von *Methyl* verändert die optischen Konstanten der N-Alkyl-verbindungen in ganz anderer Weise als die der phenylierten Körper. Während man erwarten sollte, daß die Depressionen des im Kern nicht substituierten *N-Methyl-pyrazols* (Nr. 6)

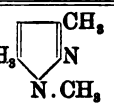
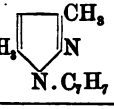
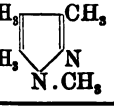
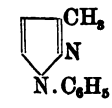
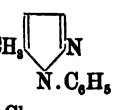
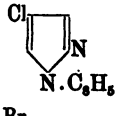
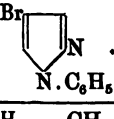
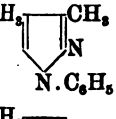
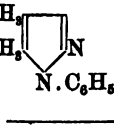
Digitized by Google

Tabelle IIb: *Pyrazole.*

Nr.	Formel	Siedep.	$d_4^{t^0}$	$n_{He}^{t^0}$	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$ in %	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$ in %	$E\Sigma_D^{t^0}$	Beobachtungen anderer Forscher
1		187°	—	—	*−0,35*	*−0,40*	*−18*	*−23*	−0,65	
2		204°	1,017	1,496	−0,26	−0,30	−15	−17	−0,3	Nasini u. Carrara, G. 24, I, 278 (1904): $d_4^{t^0}$ = 1,017; $n_D^{t^0}$ = 1,491
3		111° (10-11″)	—	—	*−0,14*	*−0,14*	*−9*	—	−0,4	
4		—	—	—	*−0,12*	*−0,14*	*−10*	*−13*	−0,4	
5		237°	—	—	*−0,02*	*−0,04*	*−20*	—	−0,3	
6		127°	0,987	1,479	−0,61	−0,65	−17	—	−0,65	
7		141°	0,966	1,473	−0,66	−0,70	−15	−17	−0,65	Jowett und Potter, Soc. 83, 467 (1903): $d_4^{t^0}$ = 0,960
8		152°	0,945	1,472	−0,48	−0,51	−11	−14	−0,5	
9		137° (10″)	1,049	1,554	−0,08	−0,10	−2	−3	−0,1	
10		165°	0,951	1,476	−0,46	−0,49	−11	−12	−0,5	

Digitized by Google

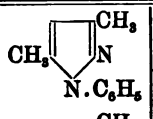
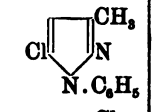
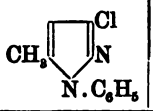
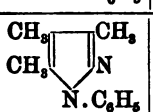
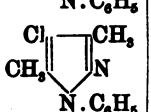
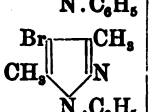
Tabelle IIb: *Pyrazole* (Fortsetzung).

Nr.	Formel	Siedep.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$ in %	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$ in %	$E\Sigma_D^{20}$	Beobachtungen anderer Forscher
11		163°	0,945	1,477	−0,21	−0,24	−10	−12	−0,25	
12		148° (14″)	1,034	1,549	−0,04	−0,06	−2	−2	−0,05	
13		192°	0,947	1,481	−0,37	−0,39	−9	−11	−0,4	
14		246°	1,111	1,596	+0,41	+0,44	+25	+27	+0,4	Balbiano, G. 18, 357 (1888): d_4^{20} = 1,107
15		255°	1,076	1,591	+0,90	+0,96	+35	—	+0,95	
16		128° [1] (10″)	1,086	1,582	+0,25	+0,26	+15	+14	+0,25	Claisen und Roosen, A. 278, 290 (1894): d_4^{20} = 1,079
17		—	—	—	*+0,81*	*+0,85*	*+30*	—	+0,6	
18		—	—	—	*+0,55*	*+0,59*	*+28*	—	+0,3	
19		147° (11″)	1,061	1,587	+1,00	+1,07	+42	+46	+1,1	
20		144° (11″)	1,065	1,575	+0,37	+0,39	+18	+18	+0,4	

[1]) Vgl. Stoermer, B. 40, 486 (1907).

Digitized by Google

Tabelle IIb: *Pyrazole* (Fortsetzung).

Nr.	Formel	Siedep.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$ in %	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$ in %	$E\Sigma_D^{20}$	Beobachtungen anderer Forscher
21		137° (12″)	1,055	1,574	+0,58	+0,60	+20	+21	+0,6	Brühl, Ph. Ch. 16, 218 f. (1895): d_4^{20} = 1,057; n_D^{20} = 1,575
22		143° (11″)	1,193	1,580	+0,34	+0,36	+15	+16	+0,35	
23		171° (15″)	1,205	1,584	+0,24	+0,25	+12	+13	+0,25	
24		156° (11″)	1,044	1,571	+0,63	+0,67	+23	+26	+0,65	
25		164° (11″)	1,143	1,577	+1,07	+1,10	+23	—	+1,1	
26		173° (12″)	1,350	1,593	+0,98	+1,02	+21	—	+1,0	

durch den Eintritt eines Methyls in 3-Stellung vermindert würden, bleiben sie unverändert (Nr. 7), und 5-ständiges Methyl (Nr. 11) verstärkt die Depressionen nicht, sondern schwächt sie ab, wirkt also gerade umgekehrt wie in der Gruppe der 1-Phenyl-pyrazole. Wir verzichten auf Betrachtungen über die mögliche Ursache dieser Erscheinung, da man zurzeit über unsichere Vermutungen kaum hinauskommen kann. Im übrigen sei darauf hingewiesen, daß die untersuchten N-Alkyl-pyrazole, wenn man von den etwas abseits stehenden Benzyl-verbindungen absieht, in ihrem optischen Verhalten einander recht ähnlich sind; Stellung und Zahl der Substituenten ist nach den vorliegenden Beispielen bei diesen Körpern so bedeutungslos, daß an eine Verwertung der spektrochemischen Konstanten für die Ermittelung des Ortes von Substituenten nicht zu denken ist.

Digitized by Google

Damit entfällt auch die Möglichkeit, derartige Strukturbestimmungen bei den *Stammpyrazolen* durchführen zu können.

Es ist, wie bereits bemerkt, vor einiger Zeit gezeigt worden, daß nach den bisherigen Feststellungen 1,5-Dialkyl-pyrazole nicht existenzfähig sind, sondern sich in die stabilen 1,3-Derivate umlagern, und es war daran die Vermutung geknüpft worden, daß das Gleiche für die 5-Alkyl-derivate des Pyrazols selber gelten könne, daß also die Verbindungen, die man nach Knorrs Vorgang als tautomere 3-(5)-Derivate aufzufassen gewohnt war, in Wirklichkeit einheitliche 3-Substitutionsprodukte seien. Würde gleichartige Substitution in allen Arten von Pyrazol-abkömmlingen die gleiche optische Wirkung hervorrufen, so hätte man die Stellung des Alkyls in jenen fraglichen Substanzen spektrochemisch eindeutig ermitteln können. Diese Hoffnung hat sich nach den gegebenen Darlegungen nicht erfüllt. Es ist daher vorläufig nicht sicher, ob die Verbindungen Nr. 2—4 tatsächlich die angenommene Struktur besitzen, oder nicht etwa 5-Methyl-derivate darstellen.[1])

Wieweit die Zahlen der Tabelle IIb zur Entscheidung der Frage dienen können, ob für Pyrazole auch Formeln mit einem Dreiring in Frage kommen, wird in der nachstehenden Arbeit erörtert werden.

Mit den anderen fünfgliedrigen Heterocyclenen stimmt das Pyrazol spektrochemisch darin überein, als auch in seinem Molekül das System konjugierter Doppelbindungen nicht die für acyclische Verbindungen ähnlichen Baues typischen Exaltationen hervorruft, also auch bei ihm ein gewisser Neutralisationszustand vorhanden ist. Substituenten üben, ähnlich wie bei den Pyrrolen, nur einen verhältnismäßig geringen Einfluß aus, wenn sie nicht, wie die Phenylgruppe, durch ihren Zutritt eine „aktive" Konjugation schaffen.

Bemerkenswert ist, daß das 3,4,4,5-*Tetramethyl-pyrazol* (Nr. 5) trotz seines von den anderen Pyrazolen abweichenden Baues den gleichen spektrochemischen Charakter besitzt. Der optische Ausgleich der Partialvalenzen in den verschiedenen Pyrazolringen ist somit, unabhängig von der Lage der angenommenen Doppelbindungen, im wesentlichen derselbe.

III. Tetrahydro-indazole.

Die meisten der in den folgenden Tabellen verzeichneten Körper sind kürzlich an dieser Stelle[2]) beschrieben worden; über die Abkömmlinge des 5-*Methyl-tetrahydro-indazols* soll später berichtet werden.

[1]) Günstiger für die spektrochemische Forschung scheinen die Verhältnisse bei den *C-Phenyl-pyrazolen* zu liegen, worüber später berichtet werden soll.

[2]) A. 435, 277 (1924).

Digitized by Google

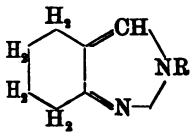
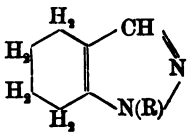
Tabelle III a.

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	t	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t
		I. *Abkömmlinge des Tetrahydro-indazols,*					
1	2-Methyl-derivat .	$C_8H_{12}N^{II}N{=}C\langle$	136,12	21,5°	1,0287	1,51257	1,51619
				17,1°	1,0327	1,51425	1,51799
2	2-Äthyl-derivat .	$C_9H_{14}N^{II}N{=}C\langle$	150,13	19,9°	1,0120	1,50890	1,51233
3	1-Äthyl-derivat .	$C_9H_{14}N^{II}N{=}C\langle$	150,13	19,9°	1,0086	1,50858	1,51217
4	2-Benzyl-derivat .	$C_{14}H_{16}N^{II}N{=}C\langle_4$	212,15	16,1°	1,0903	1,57124	1,57620
5	1-Benzyl-derivat .	$C_{14}H_{16}N^{II}N{=}C\langle_4$	212,15	17,0°	1,0923	1,56906	1,57393
6	2-Acetyl-derivat .	$C_9H_{12}O''N{-}CO\ N{-}N{=}C\langle_4$	164,12	24,0°	1,1148	1,52635	1,53098
7	2-Phenyl-derivat .	$C_{12}H_{14}N^{II}N{=}C\langle_4$	198,13	99,6°	*1,0544*	*1,57181*	*1,57840*
8	1-Phenyl-derivat .	$C_{12}H_{14}N^{II}N{=}C\langle_4$	198,13	99,9°	*1,0608*	*1,56243*	*1,56821*
		II. *Abkömmlinge des 7-Methyl-tetrahydro-indazols,*					
1	Stammkörper . .	$C_8H_{12}N^{IV}N{=}C\langle$	136,12	20,7°	1,0575	1,52856	1,53700
2	2-Methyl-derivat .	$C_9H_{14}N^{II}N{=}C\langle$	150,13	19,1°	1,0126	1,50872	1,51233
3	2-Äthyl-derivat .	$C_{10}H_{16}N^{II}N{=}C\langle$	164,15	14,4°	0,9954	1,50660	1,51011
4	2-Benzyl-derivat .	$C_{15}H_{18}N^{II}N{=}C\langle_4$	226,16	20,5°	1,0725	1,55638	1,56111
5	2-Essigsäureäthyl-ester-derivat . .	$C_{12}H_{18}O{-}O''N^{II}N{=}C\langle$	222,16	21,8°	1,0911	1,50218	1,50555
6	2-Phenyl-derivat .	$C_{14}H_{16}N^{II}N{=}C\langle_4$	212,15	12,9°	1,0989	1,59324	1,60024
7	1-Phenyl-derivat .	$C_{14}H_{16}N^{II}N{=}C\langle_4$	212,15	14,9°	1,0963	1,58166	1,58744
		III. *Abkömmlinge des 5-Methyl-tetrahydro-indazols,*					
1	2-Methyl-derivat .	$C_9H_{14}N^{II}N{=}C\langle$	150,13	13,4°	1,0001	1,49825	1,50194
2	2-Äthyl-derivat .	$C_{10}H_{16}N^{II}N{=}C\langle$	164,15	19,8°	0,9866	1,49678	1,50009
3	1-Äthyl-derivat .	$C_{10}H_{16}N^{II}N{=}C\langle$	164,15	21,4°	0,9837	1,49761	1,50103
4	2-Benzyl-derivat .	$C_{15}H_{18}N^{II}N{=}C\langle_4$	226,16	22,3°	1,0577	1,54509	1,54967
				20,4°	1,0533	1,54936	1,55382
5	2-Acetyl-derivat .	$C_{10}H_{14}O''N{-}CO\ N{-}N{=}C\langle$	178,13	17,9°	1,0807	1,51796	1,52228

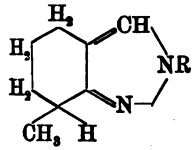
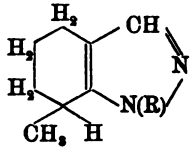
Digitized by Google

Tetrahydro-indazole.

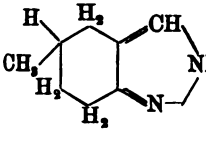
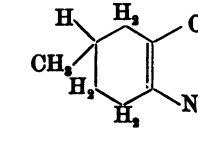
n^t_β	n^t_γ	M_a		M_D		$M_\beta - M_a$		$M_\gamma - M_a$		EM_a	EM_D	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_a)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_a)$	Nr.
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.					


und

.

1,52520	1,53298	39,97	39,74	40,24	39,98	0,89	0,82	1,46	1,33	−0,23	−0,26	−0,07	−0,13	1
1,52703	1,53495		39,70		39,94		0,82		1,33	−0,27	−0,30	−0,07	−0,13	
1,52080	—	44,58	44,29	44,85	44,54	0,96	0,87	1,57	—	−0,29	−0,31	−0,09	—	2
1,52076	—	44,58	44,41	44,85	44,71	0,96	0,90	1,57	—	−0,17	−0,14	−0,06	—	3
1,58836	1,59912	63,88	63,95	64,34	64,41	1,54	1,57	2,51	2,54	+0,07	+0,07	+0,03	+0,03	4
1,58576	1,59629	63,88	63,64	64,34	64,09	1,54	1,52	2,51	2,47	−0,24	−0,25	−0,02	−0,04	5
1,54227	1,55266	44,71	45,08	45,01	45,41	0,98	1,13	1,64	1,87	+0,37	+0,40	+0,15	+0,23	6
1,59640	*1,61353*	59,28	*61,81*	59,72	*62,39*	1,47	*2,16*	2,40	*3,64*	*+2,53*	*+2,67*	*+0,69*	*+1,24*	7
1,58313	*1,59647*	59,28	*60,63*	59,72	*61,14*	1,47	*1,82*	2,40	*2,98*	*+1,35*	*+1,42*	*+0,35*	*+0,58*	8


und

.

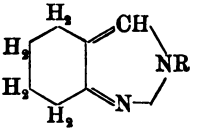
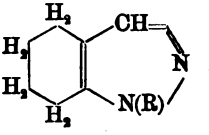
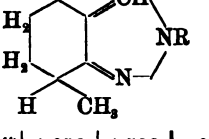
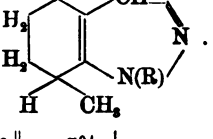
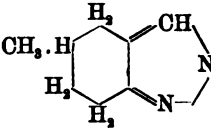
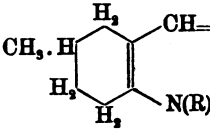
1,54131	—	39,81	39,67	40,06	40,20	0,86	0,80	1,42	—	−0,14	+0,14	−0,06	—	1
1,52099	1,52848	44,58	44,25	44,85	44,51	0,96	0,89	1,57	1,44	−0,33	−0,34	−0,07	−0,13	2
1,51854	1,52566	49,17	49,03	49,47	49,33	1,03	0,99	1,69	1,56	−0,14	−0,14	−0,04	−0,13	3
1,57269	—	68,48	67,82	68,96	68,38	1,61	1,63	2,63	—	−0,66	−0,58	+0,02	—	4
1,51363	1,52027	60,01	60.11	61,36	60,45	1.19	1.15	1,86	1,83	+0,10	+0.09	−0,04	−0,03	5
1,61780	—	63,88	65,47	64,34	66,07	1,54	2,17	2,51	—	+1,59	+1,73	+0,63	—	6
1,60177	—	63,88	64,56	64,34	65,08	1,54	1,81	2,51	—	+0,68	+0,74	+0,27	—	7


und

.

1,51086	—	44,58	44,02	44,85	44,30	0,96	0,95	1,57	—	−0,56	−0,55	−0,01	—	1
1,50818	1,51513	49,17	48,67	49,47	48,94	1,03	0,94	1,69	1,51	−0,50	−0,53	−0,09	−0,18	2
1,50940	1,51637	49,17	48,88	49,47	49,17	1,03	0,98	1,69	1,55	−0,29	−0,30	−0,05	−0,14	3
1,56082	—	68,48	67,61	68,96	68,08	1,61	1,61	2,63	—	−0,87	−0,88	±0,00	—	4
1,56545	—	—	68,84	—	68,79	—	1,64	—	—	−0,14	−0,17	+0,03	—	
1,53290	1,54247	49,31	49,94	49,62	50,29	1,05	1,21	1,76	1,97	+0,63	+0,67	+0,16	+0,21	5

Digitized by Google

Tabelle IIIb. *Tetrahydroindazole.*

Nr.	Name	Siedep.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$
	I. *Abkömmlinge des Tetrahydro-indazols,*  und 							
1	2-Methyl-derivat .	103° (13″)	1,030	1,517	−0,18	−0,21	− 9%	− 9%
2	2-Äthyl-derivat .	118° (15′)	1,012	1,512	−0,19	−0,21	− 9%	—
3	1-Äthyl-derivat .	112° (15″)	1,009	1,512	−0,11	−0,09	− 6%	—
4	2-Benzyl-derivat .	177° (10″)	1,086	1,579	−0,03	−0,03	+ 2%	+ 1%
5	1-Benzyl-derivat .	172° (10′)	1,089	1,573	−0,11	−0,12	+ 1%	+ 2%
6	2-Acetyl-derivat .	130° (15″)	1,119	1,531	+0,23	+0,24	+15%	+14%
7	2-Phenyl-derivat .	177° (10″)	—	—	*+1,28*	*+1,35*	+47%	+52%[1]
8	1-Phenyl-derivat .	178° (10″)	—	—	*+0,68*	*+0,72*	+24%	+24%[2]
	II. *Abkömmlinge des 7-Methyl-tetrahydro-indazols,*  und 							
1	Stammkörper . .	153° (12″)	1,058	1,533	−0,10	+0,10	− 7%	—
2	2-Methyl-derivat .	111° (13″)	1,012	1,512	−0,22	−0,23	− 7%	− 8%
3	2-Äthyl-derivat .	109° (10″)	0,990	1,507	−0,09	−0,09	− 2%	− 8%
4	2-Benzyl-derivat .	152° (3″)	1,073	1,561	−0,29	−0,26	+ 1%	—
5	2-Essigsäureäthyl-ester-derivat . .	167° (14″)	1,093	1,506	+0,05	+0,04	− 4%	—
6	2-Phenyl-derivat .	181° (14″)	1,092	1,597	+0,75	+0,81	+41%	—
7	1-Phenyl-derivat .	175° (10″)	1,091	1,585	+0,32	+0,35	+13%	—
	III. *Abkömmlinge des 5-Methyl-tetrahydro-indazols,*  und 							
1	2-Methyl-derivat .	114° (14″)	0,994	1,499	−0,37	−0,37	− 1%	—
2	2-Äthyl-derivat .	121° (16″)	0,987	1,500	−0,30	−0,32	− 9%	−11%
3	1-Äthyl-derivat .	124°.(22″)	0,985	1,502	−0,18	−0,18	− 5%	− 8%
4	2-Benzyl-derivat .	202° (22″)	1,057	1,552	−0,22	−0,23	+ 1%	—
5	2-Acetyl-derivat .	143° (17″)	1,079	1,521	+0,35	+0,38	+15%	+12%

[1]) Bei 99,6°. $E\Sigma_D^{20} = + 1{,}1$.

[2]) Bei 99,9°. $E\Sigma_D^{20} = + 0{,}45$.

Digitized by Google

Die EΣ-Werte der Tabelle weisen, soweit sie sich auf die *N-Alkylderivate* der Stammkörper beziehen, eine große Einförmigkeit auf. Dies war zu erwarten, denn diese Verbindungen stellen sämtlich 1,3,4- und 1,3,5-Trisubstitutionsprodukte des Pyrazols dar, und die Untersuchung der im Kern alkylierten 1-Alkylpyrazole hatte bereits ergeben, daß die spezifischen Exaltationen oder richtiger Depressionen dieser Substanzen nur innerhalb enger Grenzen schwanken (Vgl. Tabelle IIb). Auch der Größenordnung ihrer Depressionen nach erweisen sich die hydrierten Indazole als echte Abkömmlinge der einfachen Pyrazole. Demgemäß lassen sich auch 1- und 2-*Alkylderivate* der hydrierten Indazole optisch nicht unterscheiden. Anders steht es bei den *N-Phenyl-verbindungen*, denn die 2-Derivate besitzen beträchtlich höhere Exaltationen als die 1-Isomeren. Auch dies entspricht vollkommen dem Verhalten der entsprechenden einfachen N-Phenyl-pyrazole, wie oben ausführlich dargelegt wurde.

Diese Gleichartigkeit der optischen Verhältnisse beider Körpergruppen, der *Pyrazole* und der *Tetrahydro-indazole* spricht für analogen Bau ihrer Moleküle, worauf in der nachstehenden Arbeit noch etwas näher einzugehen sein wird.

IV. Indazole.

Auch die Präparate, an denen die im folgenden zusammengestellten Beobachtungen ausgeführt wurden, sind zum großen Teil schon in früheren Arbeiten[1]) beschrieben worden; über die noch unbekannten Verbindungen wird an anderer Stelle berichtet werden.

Wo von einer Verbindung mehrere Bestimmungsreihen ausgeführt wurden, wichen fast stets die erhaltenen Werte nur wenig voneinander ab; wir geben daher im allgemeinen nur je eine Beobachtungsreihe wieder. Nur wo zwei Präparate ganz verschiedener Darstellung von einer Substanz vorlagen, oder die Bestimmungen bei wesentlich verschiedenen Temperaturen angestellt wurden, sind mehrere Reihen von Daten in Tabelle IVa aufgenommen worden; Tabelle IVb enthält dann die Mittelwerte.

Tabelle IVa läßt ohne weiteres erkennen, daß die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften zwischen den 1- und 2-Alkyl-indazolen groß genug sind, um eine sichere Unterscheidung in jedem einzelnen Fall zu ermöglichen.

---

[1]) B. **53**, 1179 (1920); **54**, 1738 (1921).

Digitized by Google

Tabelle IVa:

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	t	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t
1	1-Methyl-indazol	$C_8H_8N^{II}N{-}N{=}C\langle_3$	132,08	99,2°	*1,0315*	*1,54542*	*1,55244*
2	1-Äthyl-indazol	$C_9H_{10}N^{II}N{-}N{=}C\langle_3$	146,10	15,7°	1,0678	1,56822	1,57482
				14,7°	1,0678	1,56918	1,57577
3	1-Propyl-indazol	$C_{10}H_{12}N^{II}N{-}N{=}C\langle_3$	160,12	18,7°	1,0405	1,55726	1,56350
4	1-Isopropyl-indazol	$C_{10}H_{12}N^{II}N{-}N{=}C\langle_3$	160,12	17,9°	1,0387	1,55563	1,56184
5	1-n-Butyl-indazol	$C_{11}H_{14}N^{II}N{-}N{=}C\langle_3$	174,13	17,2°	1,0215	1,54889	1,55466
6	1-i-Amyl-indazol	$C_{12}H_{16}N^{II}N{-}N{=}C\langle_3$	188,15	16,3°	1,0047	1,54160	1,54724
7	1-Allyl-indazol	$C_{10}H_{10}N^{II}N{-}N{=}C\langle_4$	158,10	17,8°	1,0687	1,57563	1,58246
8	1-Äthyl-5-methyl-indazol	$C_{10}H_{12}N^{II}N{-}N{=}C\langle_3$	160,12	16,1°	1,0462	1,56359	1,56996
9	1-Allyl-5-methyl-indazol	$C_{11}H_{12}N^{II}N{-}N{=}C\langle_4$	172,12	12,2°	1,0549	1,57276	1,57932
10	1-Äthyl-3-methyl-indazol	$C_{10}H_{12}N^{II}N{-}N{=}C\langle_3$	160,12	36,6°	1,0192	1,54614	1,55237
				16,6°	1,0387	1,55806	1,56448
11	2-Methyl-indazol	$C_8H_8N^{II}N{-}N{=}C\langle_3$	132,08	99,0°	*1,0450*	*1,56460*	*1,57221*
12	2-Äthyl-indazol	$C_9H_{10}N^{II}N{-}N{=}C\langle_3$	146,10	16,2°	1,0768	1,58564	1,59310
13	2-Propyl-indazol	$C_{10}H_{12}N^{II}N{-}N{=}C\langle_3$	160,12	16,5°	1,0573	1,57444	1,58136
14	2-Isopropyl-indazol	$C_{10}H_{12}N^{II}N{-}N{=}C\langle_3$	160,12	15,4°	1,0552	1,57515	1,58207
15	2-n-Butyl-indazol	$C_{11}H_{14}N^{II}N{-}N{=}C\langle_3$	174,13	17,1°	1,0274	1,55743	1,56358
16	2-i-Amyl-indazol	$C_{12}H_{16}N^{II}N{-}N{=}C\langle_3$	188,15	18,5°	1,0084	1,55248	1,55877
17	2-Allyl-indazol	$C_{10}H_{10}N^{II}N{-}N{=}C\langle_4$	158,10	15,0°	1,0793	1,59298	1,60054
18	2-Äthyl-5-methyl-indazol	$C_{10}H_{12}N^{II}N{-}N{=}C\langle_3$	160,12	15,8°	1,0540	1,57535	1,58245
19	2-Allyl-5-methyl-indazol	$C_{11}H_{12}N^{II}N{-}N{=}C\langle_4$	172,12	16,6°	1,0528	1,58373	1,59100
20	2-Äthyl-3-methyl-indazol	$C_{10}H_{12}N^{II}N{-}N{=}C\langle_3$	160,12	16,6°	1,0611	1,58084	1,58818
21	2,3-Diäthyl-indazol.	$C_{11}H_{14}N^{II}N{-}N{=}C\langle_3$	174,13	19,1°	1,0395	1,57254	1,57952

[1]) Das Präparat war durch Äthylierung von Indazol gewonnen worden.

Digitized by Google

Indazole.

n_β^t	n_γ^t	M_a		M_D		$M_\beta - M_a$		$M_\gamma - M_a$		EM_a	EM_D	$E(M_\beta - M_a)$	$E(M_\gamma - M_a)$	Nr.
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.					
1,56946	—	38,98	*40,51*	39,30	*40,94*	1,07	*1,47*	1,74	—	*+1,53*	*+1,64*	*+0,40*	—	1
1,59177	—	43,57	44,77	43,92	45,20	1,14	1,52	1,86	—	+1,20	+1,28	+0,38	—[1])	2
1,59267	1,60856		44,84		45,26		1,50		2,51	+1,27	+1,34	+0,36	+0,65[2])	
1,57919	1,59390	48,17	49,56	48,54	50,02	1,21	1,59	1,97	2,65	+1,39	+1,48	+0,38	+0,68	3
1,57729	1,59179	48,17	49,52	48,54	49,98	1,21	1,58	1,97	2,63	+1,35	+1,44	+0,37	+0,66	4
1,56943	1,58663	52,77	54,22	53,15	54,69	1,28	1,66	2,09	—	+1,45	+1,54	+0,38	—	5
7,56138	1,57470	57,36	58,90	57,77	59,41	1,35	1,78	2,20	2,96	+1,54	+1,64	+0,43	+0,76	6
1,59964	1,61569	47,67	48,93	48,07	49,42	1,30	1,66	2,11	2,75	+1,26	+1,35	+0,36	+0,64	7
1,58638	1,60180	48,17	49,75	48,54	50,21	1,21	1,64	1,97	2,74	+1,58	+1,67	+0,43	+0,77	8
1,59620	1,61199	52,27	53,74	52,69	54,24	1,37	1,79	2,23	2,97	+1,47	+1,55	+0,42	+0,74	9
1,56821	—	48,17	49,75	48,54	50,22	1,21	1,65	1,97	—	+1,58	+1,68	+0,44	—	10
1,58082	1,59657		49,75		50,17		1,61		2,74	+1,58	+1,63	+0,40	+0,77	
1,59196	—	38,98	*41,14*	39,30	*41,60*	1,07	*1,63*	1,74	—	*+2,16*	*+2,30*	*+0,56*	—	11
1,61238	1,63081	43,57	45,51	43,92	45,98	1,14	1,68	1,86	2,81	+1,94	+2,06	+0,54	+0,95	12
1,59937	—	48,17	50,00	48,54	50,50	1,21	1,76	1,97	—	+1,83	+1,96	+0,55	—	13
1,60007	1,61712	48,17	50,15	48,54	50,65	1,21	1,77	1,97	2,95	+1,98	+2,11	+0,56	+0,98	14
1,57944	1,59688	52,77	54,60	53,15	55,09	1,28	1,76	2,09	3,14	+1,83	+1,94	+0,48	+1,05	15
1,57452	1,58954	57,36	59,66	57,77	60,22	1,35	1,96	2,20	3,27	+2,30	+2,45	+0,61	+1,07	16
1,62016	1,63876	47,67	49,64	48,07	50,15	1,30	1,83	2,11	3,06	+1,97	+2,08	+0,53	+0,95	17
1,60079	1,61840	48,17	50,23	48,54	50,73	1,21	1,80	1,97	3,02	+2,06	+2,19	+0,59	+1,05	18
1,60987	1,62824	52,27	54,69	52,69	55,25	1,37	1,98	2,23	3,35	+2,42	+2,56	+0,61	+1,12	19
1,60726	1,62593	48,17	50,28	48,54	50,80	1,21	1,85	1,97	3,13	+2,11	+2,26	+0,64	+1,16	20
1,59762	1,61596	52,77	55,11	53,15	55,71	1,28	1,96	2,09	3,37	+2,34	+2,56	+0,68	+1,28	21

[2]) Das Präparat war durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus der 2-Äthyl-indazol-carbonsäure-(3) erhalten worden.

Digitized by Google

Tabelle IVb: *Indazole.*

Nr.	Name	Siedep.$_{15}$	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$
1	1-Methyl-indazol	107°	—	—	*+1,16*	*+1,24*	+37 %[1]	—
2	1-Äthyl-indazol	120°	1,064	1,573	+0,85	+0,90	+32 %	+35 %
3	1-Propyl-indazol	126°	1,039	1,563	+0,87	+0,92	+31 %	+35 %
4	1-Isopropyl-indazol . . .	118°	1,037	1,561	+0,84	+0,90	+31 %	+34 %
5	1-n-Butyl-indazol	138°	1,019	1,553	+0,83	+0,88	+30 %	—
6	1-i-Amyl-indazol	146°	1,001	1,546	+0,82	+0,87	+30 %	+35 %
7	1-Allyl-indazol	130°	1,067	1,582	+0,80	+0,85	+28 %	+30 %
8	1-Äthyl-5-methyl-indazol .	130°	1,043	1,568	+0,99	+1,04	+36 %	+39 %
9	1-Allyl-methyl-indazol . .	142°	1,047	1,576	+0,85	+0,90	+31 %	+33 %
10	1-Äthyl-3-methyl-indazol .	126°	1,035	1,561	+0,99	+1,04	+35 %	+39 %
11	2-Methyl-indazol	132°	—	—	*+1,64*	*+1,74*	+52 %[2]	—
12	2-Äthyl-indazol	139°	1,073	1,591	+1,33	+1,41	+47 %	+51 %
13	2-Propyl-indazol	151°	1,054	1,580	+1,14	+1,22	+45 %	—
14	2-Isopropyl-indazol . . .	142°	1,051	1,580	+1,24	+1,32	+46 %	+50 %
15	2-n-Butyl-indazol	154°	1,025	1,562	+1,05	+1,11	[+38 %][3]	+50 %
16	2-i-Amyl-indazol	176°	1,007	1,558	+1,22	+1,30	+45 %	+49 %
17	2-Allyl-indazol	142°	1,074	1,598	+1,25	+1,32	+41 %	+45 %
18	2-Äthyl-5-methyl-indazol .	151°	1,050	1,581	+1,29	+1,37	+49 %	+53 %
19	2-Allyl-methyl-indazol . .	152°	1,050	1,590	+1,41	+1,49	+45 %	+50 %
20	2-Äthyl-3-methyl-indazol .	157°	1,058	1,587	+1,32	+1,41	+53 %	+59 %
21	2,3-Diäthyl-indazol . . .	—	1,039	1,579	+1,34	+1,47	+53 %	+61 %

[1]) Bei 99,2°. [2]) Bei 99,0°. [3]) Dieser Wert ist offenbar zu niedrig.

Digitized by Google

Daß die *Siedepunkte* der 2-Derivate beträchtlich höher liegen als die der 1-Isomeren, wurde schon früher (a. a. O.) hervorgehoben. Wenn dabei die Siedepunkte der homologen Glieder einer Reihe nicht immer ganz in dem zu erwartenden Verhältnis zueinander stehen, so mag dies z. T. auf Ungenauigkeiten der Versuche beruhen, denn in manchen Fällen erlaubten die geringen Substanzmengen, die zur Verfügung standen, keine völlig sichere Bestimmung. Auch sind die Zahlen zum größten Teil aus Beobachtungen bei naheliegenden Temperaturen berechnet worden, wodurch auch eine gewisse Unsicherheit bedingt wird. Man darf daher auf einige anscheinende Unregelmäßigkeiten nicht zuviel Gewicht legen.

Wie die Siedepunkte sind auch *Dichte* und *Brechungsindices* bei den 2-Derivaten ausnahmslos höher als bei den 1-Verbindungen. Das Verhältnis der Werte innerhalb der einzelnen Gruppen und zwischen den Isomeren macht den Eindruck der Richtigkeit; von größeren Fehlern scheinen die Zahlen jedenfalls frei zu sein.

Für die Reinheit der Präparate und die Zuverlässigkeit der Beobachtungen sprechen auch die *spezifischen Exaltationen*, die innerhalb der beiden Gruppen eine für derartig kompliziert gebaute Körper bemerkenswerte Konstanz aufweisen. Das *1-* und *2-Methyl-indazol* bilden nur scheinbar Ausnahmen, denn von den $E\Sigma$-Werten ihres Brechungsvermögens muß wegen der hohen Beobachtungstemperatur ungefähr 0,3 abgezogen werden. Beachtenswert ist, daß der Zutritt von Alkylen an die Kohlenstoffatome des Ringsystems in beiden Gruppen eine, allerdings nur sehr geringe, Verstärkung der Exaltationen hervorruft.

Über das spektrochemische Verhalten einiger Indazolderivate mit sauren Resten wird in der nachstehenden Arbeit berichtet.

II. Über die Konstitution der Pyrazole, Indazole und Anthranile;

von *K. v. Auwers.*

Wenn man versuchen will, aus dem in der voranstehenden Arbeit niedergelegten spektrochemischen Material die Konstitution der dort behandelten stickstoffhaltigen Heterocyclene abzuleiten, so muß man sich von vornherein bewußt sein, daß die Lösung dieser Aufgabe durch die außerordentliche Empfindlichkeit der optischen Konstanten des Stickstoffs gegen Struktur-

Digitized by Google

einflüsse aller Art sehr erschwert wird. Man darf daher keine Konstitutionsbeweise von mathematischer Strenge erwarten; doch wird gezeigt werden, daß sich wenigstens Wahrscheinlichkeitsbeweise führen lassen, die, namentlich bei den Indazolen und Anthranilen, an völlige Sicherheit grenzen.

Auf die *Pyrrole* gehe ich nicht ein, da über den Bau dieser Verbindungen heute keine Zweifel mehr bestehen, falls man nicht etwa die Frage nach dem Vorhandensein „zentrischer" Valenzen in diesen Körpern wiederaufrollen will. Daß die spektrochemischen Tatsachen dieser Hypothese nicht günstig sind, wurde seinerzeit für das Benzol und Naphthalin dargelegt[1]); es genügt, darauf zu verweisen.

Für die *Pyrazole* kommen somit neben dem gebräuchlichen Schema nur noch Formeln mit einem *Dreiring* in Betracht, die bekanntlich bereits vom Entdecker dieser Körpergruppe, Knorr[2]), sowie von Claisen[3]) zur Erörterung gestellt wurden. *Chemische* Anhaltspunkte für eine derartige Formulierung haben sich bis jetzt nicht ergeben, namentlich sprechen die Isomerieverhältnisse in der Pyrazol-Reihe entschieden dagegen.

Um die Frage vom *spektrochemischen* Standpunkt prüfen zu können, stelle ich hier die $E\Sigma$-Werte für 3 Paare von Pyrazolen zusammen, wie sie sich bei Annahme eines Dreirings in den Molekülen dieser Substanzen aus den Beobachtungen ergeben würden. Bei der Berechnung der „theoretischen" Mol-Refraktionen und -Dispersionen sind für die beiden Stickstoffatome je nach ihrer Bindungsform die Äquivalente für N^{I} und N^{II} in aliphatischen Aminen benutzt worden.[4])

Es fragt sich zunächst, ob der nach dieser Auffassung für die Stammsubstanz gefundene erhebliche Überschuß im Brechungsvermögen nach Analogien in der angenommenen Formel seine Begründung findet. Man könnte dafür den *Vierring* oder den *Dreiring* oder beide zusammen verantwortlich machen.

---

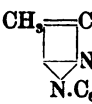
[1]) Auwers, A. 415, 139 (1918); Auwers und Frühling, A. 422, 208 (1921).

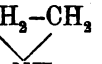
[2]) A. 238, 150 (1887); B. 20, 1098 (1887). [3]) A. 278, 263 (1894).

[4]) Von der Wiedergabe der Berechnungen im einzelnen wird der Raumersparnis halber abgesehen.

Digitized by Google

Tabelle I.

Nr.	Formel	EM_α	$E\Sigma_\alpha$	EM_γ	$E\Sigma_\gamma$	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$
1		+0,68	**+0,99**	+0,69	**+1,01**	±0,00	± 0%	±0,00	± 0%[1]
2		+1,06	**+ 1,10**	+1,09	**+1,11**	+0,04	+ 7%	—	—
3		+0,43	+0,52	+0,43	+0,52	−0,01	−2%	—	—
4		+0,42	+0,38	+0,43	+0,39	+0,01	+2%	+0,06	+6%
5		+1,50	+1,04	+1,60	+1,11	+0,41	+36%	+0,76	+43%
6		+2,65	+1,54	+2,80	+1,63	+0,67	+53%	+1,24	+62%

Bekanntlich kommt dem aus *Kohlenstoffatomen* zusammengesetzten *Dreiring* ein stetiges Refraktionsinkrement von annähernd +0,7 zu, aber merkwürdigerweise verhält sich der Ring  im Äthylenoxyd und verwandten Verbindungen trotz der in ihm herrschenden Spannung optisch normal. Dasselbe gilt nach den Beobachtungen von Marckwald und Frobenius[2]) auch für den Dreiring des *Äthylenimins*  und seiner Homologen, denn die genannten Forscher fanden

[1]) Bestimmungen, die bei höherer Temperatur ausgeführt wurden und die aus ihnen abgeleiteten Werte sind stets durch *kursiven* Druck gekennzeichnet.

[2]) B. **34**, 3546, 3552 (1901).

Digitized by Google

das molekulare Brechungsvermögen dieser Base und ihres Methylderivates in Übereinstimmung mit den theoretischen Werten. Daraus folgt, daß auch ein Ring —N—N— nicht
C
Exaltationen hervorrufen *muß*, wenn er es auch möglicherweise *kann*. Um diese Frage experimentell zu entscheiden, war es nötig, derartige Substanzen optisch zu untersuchen; indessen lehrte eine Durchsicht der Literatur, daß solche Körper bis jetzt kaum bekannt sind. Sieht man von den später zu besprechenden *Indazolen*, die nach der herrschenden Ansicht z. T. einen solchen Ring enthalten sollen, ab, so bleiben nur einige Kondensationsprodukte von aromatischen Hydrazoverbindungen mit Aldehyden als Verbindungen übrig, in deren Molekülen mit einiger Sicherheit der fragliche Ring anzunehmen ist. Zum Teil schmelzen diese Substanzen so hoch, daß ihre Brechungsindices mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln nicht an den homogenen Schmelzen bestimmt werden können; sie scheiden daher aus bekannten Gründen aus. Dagegen erwiesen sich das *3-[β-Methoxy]-* und *3-[β-Äthoxy]-1,2-diphenyl-hydrazomethylen*, $C_6H_5—N—N—C_6H_5$, als brauchbar. Da
CH.CH_2.CH(OR).CH_3
jedoch diese Verbindungen wegen der zweimaligen Verkettung von Stickstoff mit einem Benzolkern ganz unabhängig von dem etwaigen Einfluß des Dreirings Exaltationen besitzen mußten, war es weiter nötig, entsprechend gebaute Substanzen ohne Dreiring zu untersuchen. Als solche wurden das *m-Methylhydrazobenzol* und das *N-Methyl-hydrazobenzol* gewählt. Endlich wurden vorsichtshalber noch der *Dimethyl-* und der *Diäthylester* der *Hydrazo-isobuttersäure* untersucht, um an diesen etwas komplizierter gebauten Verbindungen zu prüfen, ob sich der Stickstoff in *Hydrazinen* spektrochemisch regelmäßig ebenso wie in entsprechend gebauten *Aminen* verhält, in den letztgenannten Substanzen also die Refraktionsäquivalente des Stickstoffs in primären aliphatischen Basen besitzt.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die spezifischen Exaltationen der verschiedenen Körper. Dabei ist zu bemerken, daß die Bestimmungen — mit Ausnahme des Hydrazo-isobuttersäure-diäthylesters — sämtlich bei Temperaturen

Digitized by Google

von etwa 100° ausgeführt wurden; bei Zimmertemperatur würden die Werte für das Brechungsvermögen um etwa 0,3, die für das Zerstreuungsvermögen um wenige Prozente kleiner sein.

Tabelle II.

Nr.	Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$
1	$(CH_3)_2C(CO_2CH_3)-NH-NH-C(CH_3)_2(CO_2CH_3)$	+0,28	+0,27	−3 %	—
2	$(CH_3)_2C(CO_2C_2H_5)-NH-NH-C(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)$	+0,04	+0,04	−5 %	−3 %
3	$CH_3.C_6H_4-NH-NH-C_6H_5$	+1,50	+1,60	—	—
4	$C_6H_5-N(CH_3)-NH-C_6H_5$	+1,63	+1,70	—	—
5	$C_6H_5-N-N-C_6H_5$ (CH.CH_2.CH(OCH_3).CH_3)	+1,09	+1,15	—	—
6	$C_6H_5-N-N-C_6H_5$ (CH.CH_2CH(OC_2H_5).CH_3)	+1,02	+1,07	+45 %	—

Aus der Tabelle kann man zunächst entnehmen, daß der Stickstoff in Aminen und Hydrazinen tatsächlich stets spektrochemisch gleichwertig zu sein scheint (Nr. 1 und 2), wie bereits Brühl angenommen hat.

Zweitens sieht man, daß die zweifache Konjugation C=C—N⋯ in den Molekülen der aromatischen Hydrazoverbindungen (Nr. 3 und 4) recht kräftige Exaltationen hervorruft; leider konnte die Dispersion nicht bestimmt werden, da die rasch beginnende Verfärbung der Schmelzen die Ablesung von H_β und H_γ verhinderte. Die Höhe der Exaltationen steht gut im Einklang zu den Beobachtungen an einfach phenylierten Hydrazinderivaten (vgl. unten), die entsprechend geringere Überschüsse aufweisen. Auch daß das am Stickstoff haftende Methyl die Exaltationen noch etwas verstärkt, stimmt mit dem Befund am Phenylhydrazin und asym. Methyl-phenylhydrazin überein.

Drittens lehren die Zahlen, daß der *Dreiring* in den Körpern Nr. 5 und 6 *keinen exaltierenden Einfluß ausübt*, sondern im Gegenteil die Überschüsse im Brechungsvermögen verringert. Ob dies immer der Fall sein wird, mag dahingestellt bleiben;

Digitized by Google

jedenfalls kann man aus dem, freilich noch spärlichen, spektrochemischem Material über stickstoffhaltige Dreiringe nur schließen, daß derartige Atomgruppierungen keinen Anlaß zu einer Steigerung des Brechungsvermögens geben.

Spektrochemische Beobachtungen über Vierringe mit einem Stickstoffatom liegen noch nicht vor, da die Brechungsindices des *Trimethylenimins* und seiner Derivate leider noch nicht bestimmt wurden. Nach dem, was man über das spektrochemische Verhalten sonstiger Vierringe weiß, ist es jedoch nicht zu gewagt, wenn man es als sehr unwahrscheinlich bezeichnet, ein Ring $\begin{matrix} C{=}C \\ | \quad | \\ C{-}N \end{matrix}$ könne die Ursache starker optischer Exaltationen sein.

Daß auch die Konjugation zwischen einer Doppelbindung und dem Dreiring, wie sie in den Formeln der Tabelle I vorkommt, nicht eine Steigerung des Brechungsvermögens hervorzurufen vermag, wenn der Ring selber nicht exaltierend wirkt, braucht nicht näher dargelegt zu werden. Auch würde mit dieser Annahme die verschiedene Wirkung der beiden Methylgruppen in den Verbindungen Tab. I, Nr. 2, 4 und 6 unvereinbar sein.

Ferner würde der Stammkörper bei Annahme jener Formulierung eine Substanz sein, die zwar ein stark erhöhtes Brechungsvermögen, aber ein völlig normales Zerstreuungsvermögen besäße; ein Fall, der ohne Analogie dastehen würde.

Endlich sei noch auf das Verhältnis der $E\Sigma$-Werte des Brechungsvermögens vom *Pyrazol* und vom *1-Phenyl-pyrazol* aufmerksam gemacht. Berücksichtigt man die für das Pyrazol erforderliche Temperaturkorrektur, so würde die spezifische Exaltation der Refraktion dieses Körpers bei Zimmertemperatur etwa +0,7 betragen, gegenüber +1,05 beim Phenylpyrazol. Dieser Unterschied von 0,35 erscheint viel zu gering, wenn man ihn mit den Exaltationen vergleicht, die aromatische Basen im Verhältnis zu den optisch normalen aliphatischen Aminen aufweisen. Zum Beweis mögen die folgenden Zahlen dienen:

Tabelle III.

Nr.	Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$
1	$C_6H_5.NH_2$	+0,81	+0,88	+36%	+41%
2	$C_6H_5.NH.NH_2$	+0,80	+0,85	+34%	[+34%][1]
3	$C_6H_5.N(CH_3).NH_2$	+0,98	+1,06	+42%	+51%
4	$C_6H_5.NH.NH.CH_3$	+0,93	+1,00	+38%	—
5	$C_6H_5.N(C_2H_5).NH_2$	+0,94	+1,01	+39%	+48%
6	$C_6H_5.NH.NH.C_2H_5$	+1,12	+1,21	+50%	—

[1]) Wahrscheinlich zu niedrig. Aus einer Bestimmung von Brühl (Ph. Ch. 16, 217 [1895]) berechnet sich $E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha) = +42$ %.

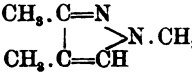
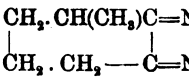
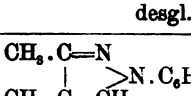
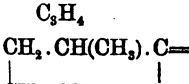
Digitized by Google

Man sieht, daß die Refraktionsüberschüsse sich in der Gegend von 1,0 bewegen, also etwa dreimal so hoch sind als sie beim Phenyl-pyrazol im Verhältnis zum Pyrazol unter Annahme von Formeln mit einem Dreiring sein würden. Gibt man dagegen den Pyrazolen die üblichen Formeln, so betragen, wie aus Tabelle II b der voranstehenden Arbeit zu entnehmen ist, die Unterschiede in den $E\Sigma$-Werten der 1-Phenyl-pyrazole und der zugehörigen Stammsubstanzen 1 Einheit und darüber, stehen also im richtigen Verhältnis.

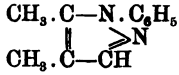
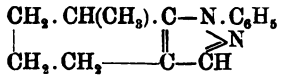
Von der Anführung weiterer Einzelheiten sehe ich ab, denn die vorstehenden Darlegungen beweisen hinreichend, daß das spektrochemische Verhalten der Pyrazole gegen das Vorhandensein eines Dreirings in ihren Molekülen spricht.

Ebenso klar liegen die Verhältnisse bei den *Tetrahydro-benzo-pyrazolen* oder *Tetrahydro-indazolen.* Schon in der voranstehenden Arbeit wurde hervorgehoben, daß diese bicyclischen Verbindungen in ihrem spektrochemischen Verhalten sich eng an die einfachen Pyrazole anschließen und als 3,4- bzw. 4,5-Dialkyl-pyrazole aufgefaßt werden können.

Um diesen Zusammenhang auch zahlenmäßig zu belegen, gebe ich einige Beispiele dafür, daß sich die Mol-Refraktionen und -Dispersionen der hydrierten Benzoderivate aus denen der entsprechend gebauten Alkyl-pyrazole einfach durch Addition der Refraktionsäquivalente für die hinzugetretenen Kohlenstoff- und Wasserstoffatome berechnen lassen.

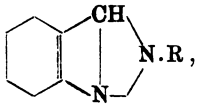
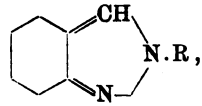
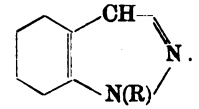
		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef. für		32,46	32,66	0,70	1,13
	C_3H_4	11,61	11,65	0,17	0,29
Ber. für		44,07	44,31	0,87	1,42
Gef. für	desgl.	44,25	44,51	0,89	1,44
Gef. für		53,99	54,53	1,94	3,25
	C_3H_4	11,61	11,65	0,17	0,29
Ber. für		65,60	66,18	2,11	3,54
Gef. für	desgl.	65,47	66,07	2,17	—

Digitized by Google

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef. für		52,90	53,36	1,61	2,64
	C_3H_4	11,61	11,65	0,17	0,29
Ber. für		64,51	65,01	1,78	2,93
Gef. für	desgl.	64,56	65,08	1,81	—

In vereinzelten Fällen ist die Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Zahlen etwas weniger gut, doch ist auch dann noch die Analogie des Baus der mono- und bicyclischen Verbindungen unverkennbar.

Wollte man den 2-Alkyl-derivaten der Tetrahydro-indazole das Schema I zuweisen, so würden sich für diese Substanzen Exaltationen ergeben, die sich zwar in mäßigen Grenzen halten — zwischen + 0,4 und + 0,5 für das Brechungsvermögen —, aber ebensowenig begründet sein würden wie bei den einfachen Pyrazolen. Im übrigen schließt schon die Tatsache, daß die 1- und 2-Alkyl-derivate der hydrierten Indazole fast das gleiche Brechungs- und Zerstreuungsvermögen besitzen, die Annahme einer ungleichen Struktur dieser Substanzen nahezu aus.

I.  II.  III. 

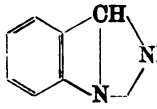
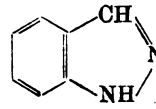
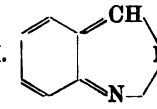
Man darf daher für die Tetrahydro-indazole die Formeln II und III als bewiesen ansehen, zumal noch weitere spektrochemische Gründe dafür sprechen, auf deren Aufzählung hier verzichtet werden soll.

Indazole.

Als ich vor einigen Jahren meine Untersuchungen über Indazol-verbindungen wiederaufnahm und die Struktur der Stammsubstanz festzustellen suchte, rechnete ich nur mit den beiden allgemein gebräuchlichen Formeln IV und V; das Symbol VI glaubte ich ebensowenig in Betracht ziehen zu

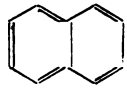
Digitized by Google

sollen, wie dies vom Entdecker der Indazole und von anderen Bearbeitern dieser Körpergruppe geschehen ist.

IV.  V.  VI. 

Aus chemischen und spektrochemischen Tatsachen glaubte ich den Schluß ziehen zu dürfen, daß die Stamm-Indazole, d. h. die Körper mit freier Imidogruppe, *nicht* nach V gebaut seien; es blieb für sie somit nur die Formulierung IV übrig, die ich daher als wahrscheinlich bezeichnete. Indessen betonte ich, daß sowohl die chemische wie die spektrochemische Beweisführung unsicher sei, und die scheinbare Neigung zur Bildung eines Dreirings eine schwerverständliche Anomalie bilde.

Wenn das Symbol VI zwar in Lehrbüchern erwähnt und auch gelegentlich zur Formulierung des einen oder anderen Derivates benutzt, im übrigen aber abgelehnt wurde, so liegt der Grund dafür zweifellos darin, daß man in ihm eine „orthochinoide Formulierung" sah, „für welche das Verhalten jener Stoffe (der Indazole) durchaus keinen Anhalt bietet."[1]) Man nahm vermutlich an, daß derartige Verbindungen farbig sein würden, daß sie leicht in „echte Benzolderivate" übergehen müßten und ähnliches mehr.

Ein anderes Gesicht gewinnt die Frage aber, wenn man sie vom Standpunkt der neueren Forschungen über den Bau des *Naphthalins* und ähnlicher polycyclischer Kohlenwasserstoffe betrachtet. In mehreren Arbeiten[2]) habe ich mit meinen Mitarbeitern gezeigt, daß die Moleküle dieser Verbindungen nach ihrem spektrochemischen Verhalten als einheitliche Systeme konjugierter Doppelbindungen aufzufassen sind, und beispielsweise dem Naphthalin zweckmäßig die Formel  zu erteilen ist. Überträgt man diese Anschauung auf das Indazol, so verliert Formel VI ihren anfangs befremdenden Charakter, er-

[1]) P. Jacobson, Lehrbuch II, 3, 422 (1915).

[2]) Auwers und Frühling, A. 422, 192, 206 (1921); Auwers und Krollpfeiffer, A. 430, 230 (1923).

Digitized by Google

scheint vielmehr als ein Gebilde, das dem Naphthalin bis zu einem gewissen Grade verwandt ist. Von den 1- und 2-Substitutionsprodukten des Indazols könnte man darnach die ersten als Abkömmlinge des Benzols, die zweiten mehr als Naphthalinderivate betrachten, doch empfiehlt es sich kaum, einen solchen Unterschied zu machen, da die Stammkörper in beiderlei Sinn reagieren können, in Lösungen also möglicherweise desmotrope Gemische darstellen.

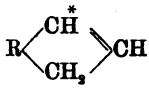
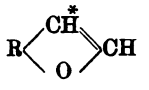
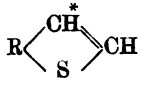
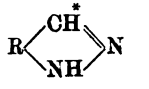
Um die Zulässigkeit der neuen Auffassung der 2-Alkylindazole experimentell zu prüfen, war es erforderlich, die spektrochemische Erforschung der Indazol-gruppe auf eine sicherere Grundlage zu stellen als die, welche der früher versuchte Vergleich der Indazole mit gewissen Phenylhydrazonen und Phenylhydrazinen bot. Denn die optischen Verhältnisse dieser Substanzen erwiesen sich als so verwickelt, daß zuverlässige Schlüsse nicht möglich waren. Dagegen genügt das in der voranstehenden Arbeit niedergelegte Material für eine Entscheidung zwischen den verschiedenen Formeln.

Was zunächst die *1-Alkyl-indazole* betrifft, so erschienen sie nach der früheren Berechnungsweise als Körper mit starken Depressionen. Das entspricht der vielfältig beobachteten Tatsache, daß sich das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen ungesättigter Substanzen durch Ringschluß vermindert, aber es erweckt falsche Vorstellungen beim Vergleich mit den spektrochemischen Konstanten anderer, ähnlich gebauter Körper, deren Berechnung nach anderen Grundsätzen erfolgte. Die in Tabelle IVb der vorangehenden Abhandlung gegebenen $E\Sigma$-Werte der 1-Alkyl-indazole sind dagegen in der üblichen Weise aus den Atomrefraktionen berechnet und daher unmittelbar vergleichbar mit den entsprechenden Konstanten ähnlicher bicyclischer Verbindungen.

Ein Vergleich mit den *Cumaronen* und *Thionaphthenen* ergibt, daß in allen drei Körpergruppen die Depressionen der Stammsubstanzen durch Angliederung eines Benzolrings in ziemlich kräftige Exaltationen von annähernd gleicher Höhe verwandelt sind. Auch die isocyclischen *Indene* weisen ähnliche Überschüsse im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen auf.

Digitized by Google

Tabelle IV.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$
	+ 0,85	+ 0,90	+ 32 %	+ 35 %
	+ 0,63	+ 0,67	+ 33 %	+ 37 %[1]
	+ 0,64	+ 0,71	+ 37 %	+ 39 %[1]
	+ 0,84	+ 0,90	+ 32 %	+ 34 %[1]

Daß die spezifischen Exaltationen der 1-Alkyl-indazole so gut mit denen der anderen Körperklassen übereinstimmen, mag mehr ein Spiel des Zufalls als innerlich begründet sein; wichtiger ist, daß in der Mehrzahl der Fälle, die $E\Sigma$-Werte dieser Verbindungsgruppen steigen, wenn an das durch ein Sternchen bezeichnete Kohlenstoffatom ein Alkyl tritt, denn diese Erscheinung deutet stark auf gleichartige Struktur hin.

Das spektrochemische Verhalten der 1-Alkyl-indazole bestätigt also durchaus die allgemein für diese Substanzen angenommene Konstitution.

Für die *2-Alkyl-indazole* hatten sich nach der früheren Berechnungsweise erhebliche Exaltationen im Brechungsvermögen und geringe Überschüsse im Zerstreuungsvermögen ergeben; eine Zusammenstellung, die nicht grade den Eindruck unbedingter Richtigkeit machte. Hält man an der Formel mit dem Dreiring fest und berechnet die „theoretischen" Mol-Refraktionen und -Dispersionen mit den gebräuchlichen Refraktions-Äquivalenten, so erhält man die nachstehenden Zahlen.[2]) Für die beiden Stickstoffatome wurden dabei die optischen Konstanten des Stickstoffs in sekundären aliphatischen Aminen verwendet.

[1]) Mittelwerte.

[2]) Ich beschränke mich auf die Derivate des einfachsten Indazols; die Abkömmlinge der Homologen liefern ganz ähnliche Zahlen.

Digitized by Google

Tabelle V.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$
2-Methyl-indazol .	+ 2,34	+ 2,47	+ 68 %	—
2-Äthyl-indazol .	+ 1,96	+ 2,07	+ 62 %	+ 70 %
2-Propyl-indazol .	+ 1,72	+ 1,80	+ 59 %	—
2-Isopropyl-indazol	+ 1,81	+ 1,92	+ 59 %	+ 69 %
2-n-Butyl-indazol .	+ 1,59	+ 1,67	+[49 %]	+ 69 %
2-i-Amyl-indazol .	+ 1,71	+ 1,81	+ 57 %	+ 65 %
2-Allyl-indazol . .	+ 1,83	+ 1,92	+ 52 %	+ 62 %

Da die Verkettung eines Stickstoffatoms mit dem Benzolkern die spezifische Refraktion nur um etwa 1 Einheit und die Dispersion nur um durchschnittlich ungefähr 40 Proc. erhöht (vgl. Tab. III), würden die 2-Alkyl-indazole bei der angenommenen Formulierung ganz abnorm hohe Exaltationen besitzen. Daß diese nicht durch den hypothetischen Dreiring bedingt sein können — eine Möglichkeit, an die man früher allenfalls denken konnte — ist nach den jetzt vorliegenden Tatsachen und den in dieser Arbeit gegebenen Darlegungen klar, und so müssen denn die alten Formeln mit dem Dreiring aufgegeben werden.

Dann bleibt aber für die 2-Derivate der Indazole nur das Symbol VI übrig, das den optischen Eigenschaften dieser Substanzen völlig gerecht wird. Denn daß bei derartigen Körpern mit einem System fortlaufend konjugierter Doppelbindungen das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen kräftig erhöht sein muß, ist selbstverständlich. Nach den in Tab. IVb der vorangehenden Arbeit mitgeteilten Zahlen ergeben sich als Mittelwerte der für die Formeln vom Typus VI berechneten Exaltationen folgende Zahlen[1]):

$E\Sigma_\alpha = + 1{,}23$ $E\Sigma_D = + 1{,}31$ $E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = + 46\,\%$ $E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha) = + 49\,\%$.

Daß diese Werte höher sind als die Exaltationen der 1-Verbindungen (s. oben), steht mit dem Unterschied im Bau dieser beiden Körpergruppen im Einklang, denn Substanzen vom Schema VI werden ungesättigter sein als solche vom Typus V. Ob dies auch im chemischen Verhalten der beiden Reihen von Verbindungen zum Ausdruck kommt, soll noch ge-

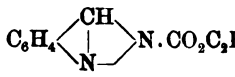
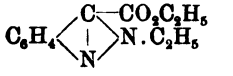
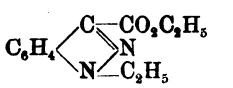
[1]) Es sind wieder nur die Alkylderivate des einfachsten Indazols berücksichtigt worden.

Digitized by Google

prüft werden; äußere Gründe haben bisher die beabsichtigten Versuche verzögert. Ein Urteil darüber, ob die zahlenmäßige Höhe der Exaltationen bei den 2-Derivaten nach Analogien vorauszusehen war und den Erfahrungen bei verwandten Körperklassen entspricht, kann nicht abgegeben werden, da, wie oftmals betont, jede Körpergruppe ihren eigenen spektrochemischen Charakter hat, und bei stickstoffhaltigen Substanzen die Mannigfaltigkeit besonders groß ist. Es genügt, daß die gefundenen Werte keiner der spektrochemischen Regeln widersprechen und mit der nunmehr angenommenen Struktur gut verträglich sind.

Sollten trotzdem noch irgendwelche Zweifel bestehen, so werden sie durch Beobachtungen an *Carbonsäureestern* des Indazols zerstreut. Im folgenden sind die $E\Sigma$-Werte der Äthylester der *Indazol-2-carbonsäure* sowie der *1-Äthyl-* und der *2-Äthyl-indazol-3-carbonsäure* zusammengestellt, und zwar sind die 2-Derivate einmal unter Annahme von Formeln mit einem Dreiring und ein zweites Mal unter Zugrundelegung der neuen Formeln berechnet.

Tabelle VI.

		$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$
1a		*+1,35*	*+1,39*	*+ 48 %*	*+ 54 %*
1b	(nach VI)	+0,84	+0,88	+ 36 %	+ 37 %
2a		*+2,16*	*+2,31*	*+105 %*	*+118 %*
2b	(nach VI)	+1,74	+1,87	+ 88 %	+ 97 %
3		+1,20	+1,28	+ 57 %	+ 62 %

Die Zahlen, die sich für den *2-Äthyl-indazol-3-carbonsäureester* mit einem Dreiring berechnen (2a), stellen eine spektrochemische Unmöglichkeit dar, denn da sie weit höher sind als die Exaltationen, die oben für die 2-Alkyl-derivate unter Annahme eines Dreirings abgeleitet waren, würden sie besagen, daß der Zutritt der Gruppe $CO_2C_2H_5$ an einem Dreiring dessen

Digitized by Google

exaltierende Wirkung erheblich zu steigern vermöchte. Dies widerspricht aber allen Erfahrungen auf diesem Gebiet und kann daher nicht willkürlich in diesem Falle angenommen werden. Außerdem wäre dann unverständlich, warum dieselbe Gruppe im *Indazol-2-carbonsäureester* nicht die gleiche Wirkung hervorruft, sondern dort sogar die Exaltationen etwas unter die durchschnittliche Höhe (vgl. Tab. V) herabdrücken würde (1 a).

Nimmt man aber in den Molekülen aller 3 Verbindungen je 4 Doppelbindungen an, so stehen die dann sich ergebenden $E\Sigma$-Werte in voller Harmonie sowohl zueinander wie zu den Exaltationen der Alkyl-indazole. Tritt die Carboxäthyl-gruppe in die 2-Stellung, so hat sie mit den verschiedenen Doppelbindungen nichts zu tun, sie kann also auch keinerlei besondere optische Wirkungen hervorrufen. Dem entspricht die Tatsache, daß bei dieser Auffassung der Struktur des Körpers seine spezifischen Exaltationen sich mit denen der 2-Alkyl-derivate (vgl. Tab. IV) decken (1 b). Im *Ester der 2-Äthyl-indazol-3-carbonsäure* tritt dagegen die Gruppe $-C(=O)\cdot OC_2H_5$ in Konjugation zu den bereits vorhandenen Doppelbindungen, so daß das fortlaufende System der konjugierten Bindungen noch verlängert wird. Die Folge muß, wie in allen analogen Fällen, eine weitere Steigerung des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens sein, das in den gefundenen Werten (2 b) seinen Ausdruck findet. Im Molekül der isomeren 1-Verbindung schiebt sich dagegen die Carboxäthyl-gruppe als störender Substituent in ein konjugiertes System ein, und es entsteht eine „gekreuzte" Konjugation. Die Erfahrung hat gelehrt, daß beim Übergang einer einfachen Konjugation in eine gekreuzte die Exaltationen steigen oder fallen können, daß aber die Überschüsse des Brechungs- oder Zerstreuungsvermögens im gekreuzten System regelmäßig niedriger sind als in einer „gehäuften" Konjugation mit der gleichen Anzahl von Doppelbindungen. Auch das trifft hier (3) zu.

Die Gesamtheit der spektrochemischen Beobachtungen über Indazole und im besonderen die Zahlen der letzten Tabelle, liefern daher, sofern man überhaupt Gesetzmäßigkeiten optischer Art als Grundlage für Konstitutionsbestimmungen anerkennt, einen unzweideutigen Beweis dafür, daß keine Art von Indazolverbindungen einen Dreiring im Molekül enthält, sondern die 1- und 2-Derivate sich in ihrem Bau nur durch die verschiedene Lage ihrer Doppelbindung unterscheiden.

Verstärkt wird der Eindruck von der Richtigkeit dieser Anschauung, wenn man versucht die Formeln der Alkyl-indazole mit den gebräuchlichen Modellen zu konstruieren. Die Symbole mit je 4 Doppelbindungen lassen sich ohne Zwang aufbauen und stellen Gebilde dar, die mit der bemerkenswerten Neigung zur Bildung dieser bicyclischen Substanzen und ihrer großen Beständigkeit durchaus im Einklang stehen. Dagegen weist

Digitized by Google

das Modell eines Indazols mit Dreiring so starke Spannungen auf, daß man einen ausgesprochenen Widerstand gegen ihre Bildung und Neigung zum Zerfall erwarten sollte.

Bedenkt man endlich die oben hervorgehobene Tatsache, daß Verbindungen mit ähnlichen stickstoffhaltigen Dreiringen auch in anderen Teilen des Systems der organischen Chemie bisher nur vereinzelt bekannt geworden sind, so wird man nicht im Zweifel sein, daß die alte Auffassung der Indazole nicht länger haltbar ist.

Es bleibt noch zu erörtern, ob man für die Stammindazole mit freier Imidogruppe eine bestimmte Wahl zwischen den Symbolen V und VI treffen kann. Da diese Substanzen meist über 100° schmelzen, mußte in der Regel bisher auf ihre spektrochemische Untersuchung im homogenen Zustand verzichtet werden. Einige Vorversuche an Lösungen lieferten kein sicheres Ergebnis, da noch nicht ermittelt werden konnte, wieweit etwa die einzelnen Lösungsmittel die Werte beeinflussen. So ist man vorläufig nur auf die Bestimmungen am 3-*Äthyl-indazol* angewiesen. das eigens für diesen Zweck dargestellt wurde. Bereits früher[1]) wurde dargelegt, daß die Konstanten dieser Verbindung mehr für eine Formel mit dem Wasserstoff in 2-Stellung, also gemäß VI, als für eine solche nach V sprechen, doch war die Entscheidung nicht ganz sicher.

Auf Grund des jetzt vorliegenden Materials kann man das Gleiche mit größerer Bestimmtheit behaupten, denn die spezifischen Exaltationen des Körpers:

$$E\Sigma_\alpha = +1{,}35, \qquad E\Sigma_D = +1{,}52, \qquad E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +41\ \%.$$

schließen sich eng an die für das Schema VI gefundenen Mittelwerte an. Wenn auch eine Bestätigung durch weitere Beobachtungen erwünscht ist, kann man es doch schon jetzt als sehr wahrscheinlich bezeichnen, daß die Stammindazole nach dem Schema VI gebaut sind, zumal auch ihr chemisches Verhalten, wie gleichfalls schon früher ausgeführt wurde, am besten verständlich ist, wenn man sich das Wasserstoffatom an das 2-Stickstoffatom gebunden denkt. Die Frage der Desmotropie zwischen den Formen V und VI in Lösung soll hier nicht weiter behandelt werden.

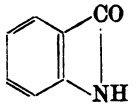
---

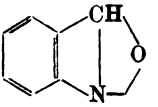
[1]) Auwers und Düesberg, B. **53**, 1194 (1920).

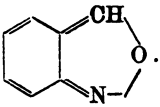
Digitized by Google

Anthranile.

In dem langen Kampf der Meinungen über die Konstitution des einfachsten Anthranils hat man von verschiedenen Seiten auch die Spektrochemie zur Hilfe herbeigerufen. Anschütz und O. Schmidt[1]) und im weiterem Verlauf letzterer[2]) allein glaubten die optischen Konstanten dieses Körpers als Beweismittel für die Formel I verwerten zu können, während Brühl[3]) sie zugunsten des Symbols II auslegte.

I. 

II. 

III. 

Die Rücksicht auf den hier verfügbaren Raum verbietet leider, auf diesen von beiden Seiten mit ebensoviel Scharfsinn wie Gründlichkeit geführten Streit einzugehen, obwohl er für die Entwicklung der spektrochemischen Methoden von historischem Interesse ist. Nur soviel sei gesagt, daß Brühl durch den Nachweis der optischen Homologie des *C-Methyl-anthranils* mit dem Anthranil die Unrichtigkeit der Formel I dartun konnte.

Das Schema III für das Anthranil wurde bei jener Gelegenheit nicht auf seine spektrochemische Brauchbarkeit geprüft, obwohl es bei den Erörterungen über die chemische Natur des Körpers auch in Betracht gezogen wurde. Wenn es gegenüber der Formel mit dem Dreiring bis heute verhältnismäßig wenig berücksichtigt worden ist, so mögen dafür ähnliche Gründe maßgebend gewesen sein wie im analogen Fall der Indazole.

Nach den Erfahrungen bei der eben genannten Körpergruppe ist von vornherein ein gewisses Mißtrauen gegen die Formel II berechtigt, zumal Verbindungen mit einem Ring  bis jetzt überhaupt nicht mit Sicherheit bekannt sind. Man hat diese Atomgruppierung allerdings in einer Reihe von Substanzen angenommen, aber in einzelnen Fällen, wie beispielsweise bei den *N-Äthern* der *Oxime*, hat sich bereits diese Auffassung als irrig erwiesen, und in anderen ist die

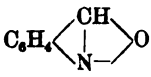
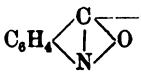
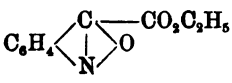
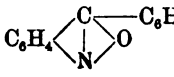
[1]) B. **35**, 3470 (1902).
[2]) B. **36**, 2465 (1903); Ph. Ch. **58**, 534 (1907).
[3]) B. **36**, 3637 (1903).

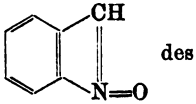
Digitized by Google

Berechtigung jener Ringformeln noch zweifelhaft. Ferner sei daran erinnert, daß nach neuerer Anschauung auch die *Azoxykörper* keinen sauerstoff-stickstoff-haltigen Ring in ihren Molekülen enthalten.[1])

Um die Frage zu entscheiden, ob Schema II oder III den Vorzug verdiene, wurden außer dem *Anthranil* und *C-Methylanthranil* noch der *Anthroxansäure-äthylester* und das *C-Phenylanthranil* optisch untersucht. Je nachdem man sich diese 4 Verbindung nach II oder III formuliert denkt, ergeben sich aus den Beobachtungen für sie folgende $E\Sigma$-Werte:

Tabelle VII.

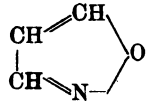
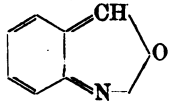
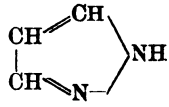
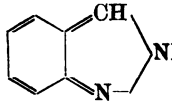
Nr.		$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$
1a		+ 1,53	+ 1,60	+ 68%	+ 81%
2a		+ 1,66	+ 1,80	+ 83%	—
3a		+ 2,21	+ 2,37	+ 124%	—
4a		+ 2,77	+ 3,08	+ 186%	—
1b	nach III	+ 0,37	+ 0,43	+ 52%	+ 66%
2b	„	+ 0,62	+ 0,74	+ 67%	—
3b	„	+ 1,49	+ 1,61	+ 108%	—
4b	„	+ 2,07	+ 2,35	+ 171%	—

[1]) Auf die von Staudinger (Helv. 2, 555 Anm. [1919]) und Miescher Dissert., Zürich 1918) vorgeschlagene „*Nitron-formel*“  des Anthranils gehe ich hier nicht ein, da die Bildung eines derartigen Vierrings mit extranuclearem Sauerstoff an Stelle des leicht entstehenden Isoxazolringes wenig wahrscheinlich ist. Auch trägt die Auffassung des Anthranils als *Benz-isoxazol* den Umsetzungen des Körpers hinreichend Rechnung.

Digitized by Google

Nach dem, was oben über die Spektrochemie der Indazole und deren verschiedene Formulierungsmöglichkeiten auseinandergesetzt wurde, bedürfen die Zahlen der vorstehenden Tabelle keiner langen Erläuterung. Wie dort, findet man hier für die Formeln mit einem Dreiring Exaltationen von unwahrscheinlicher Höhe, und wieder ist es das weitere Anwachsen dieser Überschüsse beim Eintritt eines Carboxäthyls oder eines Phenyls, was am schärfsten gegen jene Formeln spricht. Dagegen stimmen die gefundenen Werte aufs beste zu der Auffassung, daß das Anthranil und seine Abkömmlinge echte *Benz-isoxazole* sind. Man erkennt dies leicht beim Vergleich der folgenden Zahlenreihen.

Tabelle VIII.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$
	− 1,87	− 1,92	− 26%	− 25%
	+ 0,37	+ 0,43	+ 52%	+ 66%
	− 0,60	− 0,70	− 20%	− 25%
	+ 1,23	+ 1,31	+ 46%	+ 49%

Die Anschweißung eines Benzolkerns an das einfache Isoxazol verwandelt, wie bei den 2-Alkyl-indazolen, die Depressionen in Exaltationen, und zwar ist die Wirkung zahlenmäßig ungefähr die gleiche. Da das Isoxazol im Brechungsvermögen weit stärkere Depressionen aufweist als das Pyrazol, bleiben entsprechend die Exaltationen des Benz-isoxazols oder Anthranils hinter denen der Benzo-pyrazole um etwa gleiche

Digitized by Google

Beträge zurück. Dagegen ist das Zerstreuungsvermögen im Isoxazol und Pyrazol ungefähr in gleichem Maße erniedrigt, und daher sind auch bei den beiderseitigen Benzo-derivaten die Überschüsse der Dispersion nicht allzu verschieden voneinander.

Beachtenswert ist auch, daß der Eintritt von Methyl, wie hier nicht im einzelnen dargelegt werden soll, sowohl im Isoxazol wie im Anthranil eine merkliche Steigerung der Refraktion hervorruft. Besonders sei aber betont, daß die starke Erhöhung im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen des *Anthroxansäureesters* und des *Phenyl-anthranils* nach der neuen Formulierung eine logische Folge des Eintritts eines Carboxyls oder Phenyls ist, da die Doppelbindungen dieser Radikale, ebenso wie im 2-Äthyl-3-indazol-carbonsäureester, die Kette der fortlaufenden Konjugationen verlängern.

Dieser genaue Parallelismus der Erscheinungen bei den Isoxazolen und Pyrazolen, den Indazolen und Anthranilen führt mit Notwendigkeit zu dem Schluß, daß die Glieder aller dieser Körpergruppen gleichartigen Bau besitzen.

Das wesentliche Ergebnis dieser Arbeit besteht somit in dem Nachweis, daß keine dieser heterocyclischen Verbindungsarten in ihren Molekülen einen Dreiring enthält. Ferner lehren die sich aus dieser Erkenntnis z. T. neu ergebenden Formeln, daß bei den polycyclischen Körpern mit fremden Atomen offenbar ebensowenig wie bei den mehrkernigen Kohlenwasserstoffen eine ausgesprochene Neigung zur Bildung *geschlossener Benzolringe* besteht, sondern in der Regel alle in den Molekülen vorhandenen Doppelbindungen *einheitliche Systeme* bilden, deren chemischer und optischer Charakter von dem jeweiligen Maß des Valenzausgleiches abhängt. Das schließt nicht aus, daß in bestimmten Fällen auch ein echter aromatischer Ring im Molekül vorkommen kann, doch muß mit der Vorstellung gebrochen werden, daß dies die Regel sei, und aromatische polycyclische Substanzen aller Art normalerweise durch Aneinanderlagerung geschlossener Einzelringe unter Erhaltung von deren Gefüge zustande kommen. Wenn ein hydroaromatischer Körper mit chinoiden Bindungen durch eine Atomwanderung und Bindungsverschiebung in ein echtes *einkerniges* Benzolderivat übergehen kann, so tritt, wie Dutzende von Beispielen zeigen, die Um-

Digitized by Google

Tabelle

Tab. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	t	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t
							I. *Hydrazin-*
II, 1	Hydrazo-isobuttersäure-dimethylester[1]	$C_{10}H_{20}O_2^{\leftarrow}O_2''N_2^{I}$	232,18	101,0°	*0,9681*	*1,40599*	*1,40797*
II, 2	Hydrazo-isobuttersäure-diäthylester[1]	$C_{12}H_{24}O_2^{\leftarrow}O_2''N_2^{I}$	260,21	20,5°	0,9985	1,43165	1,43403
III, 2	Phenylhydrazin[2]	$C_6H_8N_2^{I}\urcorner_3$	108,08	17,7°	1,0983	1,60201	1,60926
III, 3	*as.* Methyl-phenylhydrazin[3]	$C_7H_{10}N^{I}N^{II}\vert^{=}_3$	122,10	19,7°	1,0404	1,57630	1,58316
III, 4	*sym.* Methyl-phenylhydrazin[4]	$C_7H_{10}N_2^{I}\urcorner_3$	122,10	23,1°	1,0296	1,56501	1,57146
III, 5	*as.* Äthyl-phenylhydrazin[5]	$C_8H_{12}N^{I}N^{II}\urcorner_3$	136,12	20,8°	1,0181	1,56462	1,57108
III, 6	*sym.* Äthyl-phenylhydrazin[6]	$C_8H_{12}N_2^{I}\vert^{=}_3$	136,12	16,5°	1,0152	1,56250	1,56913
				21,3°	1,0103	1,56217	1,56882
II, 3	m-Methyl-hydrazobenzol[7]	$C_{13}H_{14}N_2^{I}\urcorner_6$	198,13	100,2°	*1,0265*	*1,58130*	*1,58871*
II, 4	N-Methyl-hydrazobenzol[8]	$C_{13}H_{14}N^{I}N^{II}\vert^{=}_6$	198,13	100,0°	*1,0295*	*1,58824*	*1,59526*
II, 5	3-[β-Methoxy-propyl]-1,2-diphenyl-hydrazi-methylen[9]	$C_{17}H_{20}O^{\leftarrow}N_2^{II}\urcorner_6$	268,18	100,0°	*1,0448*	*1,55590*	*1,56189*
II, 6	3-[β-Äthoxy-propyl]-1,2-diphenyl-hydrazi-methylen[9]	$C_{18}H_{22}O^{\leftarrow}N_2^{II}\urcorner_6$	282,19	99,6°	*1,0386*	*1,55376*	*1,55981*
							II. *Indazol-*
—	3-Äthyl-indazol[10]	$C_9H_{10}N^{I}N^{-}N^{=}C\urcorner_3$	146,10	99,5°	*1,0336*	*1,55519*	*1,56371*
VI, 3	1-Äthyl-indazol-3-carbonsäure-äthylester[11]	$C_{12}H_{14}O^{\leftarrow}O''N^{II}N^{-}N^{=}C\urcorner_3$	218,13	17,3°	1,1431	1,55924	1,56587
VI, 2b	2-Äthyl-indazol-3-carbonsäure-äthylester[12]	$C_{12}H_{14}O^{\leftarrow}O''N^{II}N^{-}N^{=}C\urcorner_3$	218,13	22,8°	1,1289	1,56355	1,57123

[1]) Thiele u. Heuser, A. **290**, 22, 25, 29f. (1896).
[2]) Vgl. Brühl, Ph. Ch. **16**, 204, 216f. (1895).
[3]) Vgl. Brühl, a. a. O., 206, 218f.
[4]) D.R.P. 57944 (1890); Frdl. III, 22.
[5]) Michaelis, A. **252**, 266 (1889); B. **30**, 2810 (1897).
[6]) Knorr, B. **39**, 3265 (1906).

Digitized by Google

IX

n_β^t	n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$	Nr.
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber	Gef.	Ber.	Gef.					
derivate.														
1,41326	—	58,25	*58,91*	58,53	*59,16*	0,96	*0,93*	1,51	—	*+0,66*	*+0,63*	*−0,03*	—	1
1,43941	1,44411	67,45	67,55	67,77	67,87	1,10	1,05	1,74	1,69	+0,10	+0,10	−0,05	−0,05	2
1,62761	1,64412	32,89	33,76	33,15	34,09	0,86	1,15	1,34	1,80	+0,86	+0,92	+0,29	+0,46	3
1,60111	1,61757	37,67	38,85	37,95	39,23	0,96	1,36	1,49	2,25	+1,20	+1,30	+0,40	+0,76	4
1,58796	—	37,49	38,63	37,77	38,99	0,93	1,28	1,46	—	+1,14	+1,22	+0,35	—	5
1,58745	1,60262	42,25	43,53	42,56	43,93	1,03	1,43	1,60	2,37	+1,28	+1,37	+0,40	+0,77	6
1,58611	—	42,09	43,52	42,89	43,94	1,00	1,49	1,57	—	+1,43	+1,55	+0,49	—	7
1,58599	—		43,71		44,13		1,51		—	+1,62	+1,74	+0,51	—	
—	—	61,39	*64,36*	61,87	*65,03*	1,59	—	2,51	—	*+2,97*	*+3,16*	—	—	8
—	—	61,56	*64,79*	62,05	*65,42*	1,71	—	2,54	—	*+3,23*	*+3,37*	—	—	9
—	—	79,57	*82,49*	80,14	*83,22*	1,89	—	3,00	—	*+2,92*	*+3,08*	—	—	10
1,57580	—	84,17	*87,04*	84,76	*87,83*	1,96	*2,85*	3,11	—	*+2,87*	*+3,07*	*+0,89*	—	11
derivate.														
1,57847	—	43,41	*45,38*	43,74	*45,96*	1,11	*1,56*	1,82	—	*+1,97*	+2,22	*+0,45*	—	1
1,58318	1,59991	59,01	61,63	59,43	62,23	1,38	2,16	2,24	3,64	+2,62	+2,80	+0,78	+1,40	2
1,59221	1,61255	59,01	62,81	59,43	63,51	1,38	2,60	2,24	4,41	+3,80	+4,08	+1,22	+2,17	3

[7]) P. Jacobson, B. **28**, 2549 (1895).
[8]) Rassow u. Berger, J. pr. [2] **84**, 267 (1911).
[9]) Rassow u. Lummerzheim, J. pr. [2] **64**, 157, 163 (1901).
[10]) Auwers u. Düesberg, B. **53**, 1209 (1920).
[11]) Auwers u. Dereser, B. **52**, 1350 (1919).

Digitized by Google

Tabelle IX

Tab. Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	t	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t
							II. *Indazol-*
VI, 1 b	Indazol-2-carbonsäure-äthylester[1])	$C_{10}H_{10}O^{\cdot O}O''N^{-CO}N^{-N=C}\vert_s$	190,10	13,2°	1,2060	1,56324	1,56939
—	Indazol-2-carbonsäure-isoamylester[2])	$C_{13}H_{16}O^{\cdot O}O''N^{-CO}N^{-N=C}\vert_s$	232,15	15,1°	1,1101	1,53715	1,54251
							III. *Anthranil-*
VII, 1b	Anthranil[3]) . . .	$C_7H_5O^{\cdot O}N^{=C}\vert_s$	119,05	14,9°	1,1866	1,57891	1,58676
VII, 2b	C-Methyl-anthranil[4])	$C_8H_7O^{\cdot O}N^{=C}\vert_s$	133,07	18,3°	1,1361	1,56825	1,57612
VII, 4b	C-Phenyl-anthranil[4])	$C_{13}H_9O^{\cdot O}N^{=C}\vert_s$	195,08	14,8°	1,1960	1,66877	1,68331
VII, 3b	Anthroxansäure-äthylester[5])	$C_{10}H_9O_2^{\cdot}O''N^{=C}\vert_s$	191,08	99,5°	*1,1417*	*1,52370*	*1,53111*

lagerung meist mit größter Leichtigkeit ein. Aber diese Tatsache darf nicht dazu verleiten, die gleiche Neigung vorauszusetzen, wenn in der Formel einer aus mehreren Ringen bestehenden Verbindung scheinbar chinoide Bindungen auftreten; man muß sich vielmehr klar darüber sein, daß solche Bindungen in der Regel im Zusammenhang des Moleküls einen ganz anderen Charakter besitzen. Außerdem darf man es als einen Grundsatz ansehen, daß Verbindungen von einheitlichem Aufbau in der Regel vor Gebilden mit gemischtem Charakter bevorzugt sind. Daß dabei unsere heutigen Formeln auch im günstigsten Fall nur ein sehr unvollkommenes Bild der tatsächlichen Verhältnisse bieten, braucht kaum nochmals besonders bemerkt zu werden.

Beobachtungsmaterial.

Sämtliche Verbindungen wurden nach bekannten Methoden dargestellt und entsprachen in ihren Eigenschaften im großen und ganzen den An-

[1]) Auwers u. Schaich, B. **54**, 1765 (1921).

[2]) Auwers u. Schaich, a. a. O., 1767. — Aus den Beobachtungen berechnet sich: $E\Sigma_\alpha = +0{,}85$; $E\Sigma_D = +0{,}89$; $E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +33\,\%$; $E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha) = +34\,\%$.

[3]) Vgl. Anschütz u. Schmidt, B. **35**, 3472 (1902), sowie Brühl, B. **36**, 3642 (1903).

[4]) Bamberger u. Elger, B. **36**, 1615 (1903).

[5]) Heller, B. **44**, 2420 (1911).

Digitized by Google

(Fortsetzung).

n_β^t	n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$	Nr.
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef	Ber.	Gef.					
derivate.														
1,58514	1,59960	49,60	51,21	49,94	51,67	1,20	1,63	1,97	2,69	+1,61	+1,73	+0,43	+0,72	4
1,55586	1,56805	63,35	65,33	63,80	68,87	1,41	1,88	2,31	3,09	+1,98	+2,07	+0,47	+0,78	5
derivate.														
1,60778	1,62923	32,90	33,34	33,17	33,68	0,88	1,34	1,40	2,32	+0,44	+0,51	+0,46	+0,92	1
1,59720	—	37,50	38,33	37,79	38,77	0,95	1,59	1,51	—	+0,83	+0,98	+0,64	—	2
1,72833	—	56,80	60,84	57,28	61,87	1,53	4,15	2,45	—	+4,04	+4,59	+2,62	—	3
1,55242	—	48,34	*51,18*	48,68	*51,79*	1,12	*2,33*	1,78	—	*+2,84*	*+3,07*	*+1,21*	—	4

gaben der Literatur. Es genügt daher, auf die betreffenden Literaturstellen zu verweisen. Von der Wiedergabe der auf 20° berechneten Werte für d und n_{He}, sowie der beobachteten Siedepunkte sehe ich der Raumersparnis halber ab, desgleichen von einem Vergleich mit den Beobachtungen anderer Forscher. Ebenso sind Kontrollbestimmungen fortgelassen worden, da sie fast stets mit den ersten Beobachtungsreihen gut übereinstimmten. Nur beim *sym. Äthylphenyl-hydraxin* wichen die Konstanten zweier Präparate, die durch Aufspaltung von Antipyrin mit Natronlauge gewonnen worden waren, etwas stärker voneinander ab; es sind daher in diesem Falle beide Beobachtungsreihen in die Tabelle IX aufgenommen worden.

Beim *Phenyl-hydraxin* wurde die Beobachtung Brühls[1]) bestätigt, daß die Schmelze hartnäckig Luft zurückhält.

Um zu prüfen, ob sich *Hydraxoverbindungen* in dem von Krollpfeiffer[2]) bei zahlreichen anderen aromatischen Substanzen mit großem Erfolg benutzten *Chinolin* spektrochemisch untersuchen lassen, wurden zwei Bestimmungsreihen an Lösungen des *N-Methyl-hydrazobenzols* ausgeführt, das zunächst in geschmolzenem Zustand bei höherer Temperatur untersucht worden war. Da sie fast völlig übereinstimmende Werte lieferten, gebe ich hier nur eine Versuchsreihe wieder.

Konstanten des Lösungsmittels: $d_4^{20,2} = 1{,}0924$. — $n_\alpha = 1{,}61752$, $n_{He} = 1{,}62613$ bei 20,2°.

Konstanten einer 18,569-proc. Lösung: $d_4^{20,2} = 1{,}0932$. — $n_\alpha = 1{,}61912$, $n_{He} = 1{,}62777$ bei 20,2°.

---

[1]) Ph. Ch. **16**, 204 (1895). [2]) A. **430**, 161 (1923).

Digitized by Google

	M_α	M_D
Ber. für $C_{18}H_{14}N^{I}N^{II}\Gamma_6$ (198,13)	61,56	62,05
Gef.	63,95	64,68
EM	+ 2,39	+ 2,63
$E\Sigma$	+ 1,21	+ 1,33

Aus den Beobachtungen an der geschmolzenen Substanz (vgl. Tab. IX) leitet sich ab:

$$E\Sigma_\alpha = + 1{,}63 \quad \text{und} \quad E\Sigma_D = 1{,}70.$$

Da von diesen Werten wegen der hohen Temperatur etwa 0,3 abgezogen werden müssen, ist die Übereinstimmung der beiden Versuchsreihen recht befriedigend. Chinolin hat sich also auch in diesem Fall als geeignetes Lösungsmittel bewährt.

Der größte Teil der in der vorstehenden Tabelle IX zusammengestellten Bestimmungen wurde von Herrn B. Ottens ausgeführt, dem ich für seine sorgfältige Mitarbeit besten Dank sage.

Über 3,3,5,6-Tetrachlor- und Tetrabrom-1,2,4-triketo-tetrahydrobenzol;

von *Th. Zincke* und *Emmy Weishaupt.*[1])

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.)

[Eingelaufen am 28. Februar 1924.]

Aus dem *Tetrachlor-o-benzochinon* lassen sich, wie Zincke vor kurzem gezeigt hat[2]), durch Einwirkung von Salpetersäure (1,45—1,48 spez. Gew.) zwei Verbindungen: $C_6H_4Cl_4N_2O_8$ und $C_6H_4Cl_4O_5$ darstellen. Die gleichen Verbindungen entstehen aus dem *Tetrachlor-brenzcatechin* bei Anwendung von schwefelsäurehaltiger Salpetersäure; die besten Resultate wurden hier mit einer technischen Mischsäure der Höchster Farbwerke erhalten.[3]) Auch das *Tetrabrombrenzcatechin* gab mit dieser Mischsäure befriedigende Resultate, beide Verbindungen: $C_6H_4Br_4N_2O_8$ und $C_6H_4Br_4O_5$ ent-

[1]) Dissertation E. Greune geb. Weishaupt. Marburg 1923.

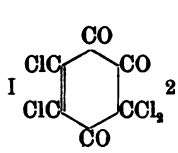
[2]) A. 435, 145 (1923).

[3]) Die Säure enthielt auf 100 T. 88,9 HNO_3, 9,9 H_2SO_4 und 1,2 H_2O.

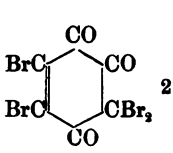
Digitized by Google

standen nebeneinander. Mit der reinen Säure (1,45—1,48) lieferten dagegen die Brenzcatechinderivate im wesentlichen nur die Stickstoffverbindung. Unbefriedigend sind alle Versuche mit *Tetrabrom-o-benzochinon* verlaufen (vgl. die zitierte Abhandlung).

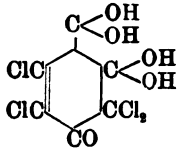
Die Verbindungen $C_6H_4X_4N_2O_8$ (X = Cl oder Br) sind bereits von Zincke untersucht worden, ihre Konstitution steht aber noch nicht einwandfrei fest, die der beiden stickstofffreien Derivate hat sich dagegen leicht ermitteln lassen; nach unseren Versuchen liegen in ihnen fraglos wasserhaltige *Triketo-tetrahalogenide* vor, die den folgenden Formeln[1]) entsprechen:



$2H_2O$, II

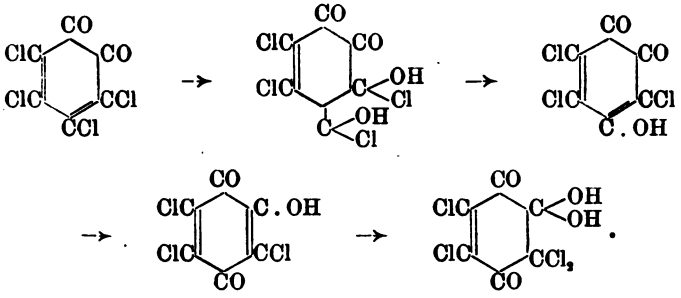


$2H_2O$, III



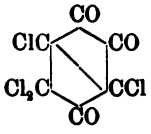
.

Es sind also Oxydationsprodukte der o-Chinone $C_6X_4O_2$, entstanden aus diesen durch Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff und 2 Mol Wasser. Wirkliche Hydrate dürften aber schwerlich vorliegen, es wird sich um Hydroxyde handeln (III). Wie der Übergang der *o-Chinone* in die *Triketone* zustande kommt, hat sich nicht ermitteln lassen, Zwischenprodukte wurden nicht beobachtet. Vielleicht verläuft der Vorgang in der Weise, daß sich zunächst HO—OH einlagert, dann Halogenoxyl austritt, Umlagerung stattfindet und schließlich wieder Halogenoxyl aufgenommen wird. Die folgenden Formeln deuten diese Übergänge an:



.

[1]) Die Diagonalformel



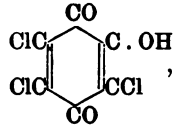
lassen wir vorläufig außer Betracht.

Digitized by Google

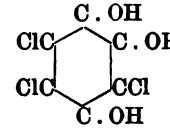
Beide *Triketone* zersetzen sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in sehr charakteristischer Weise; unter Abspaltung von Wasser, Kohlendioxyd und Halogenwasserstoff entstehen zwei Produkte; eine Verbindung $C_6HX_3O_3$ vom Verhalten eines *Oxychinons* und eine indifferente Verbindung $C_5X_4O_2$ (X = Cl oder Br). Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_4X_4O_5 = C_6HX_3O_3 + C_5X_4O_2 + 3\,H_2O + CO_2 + HX.$$

Die aus dem *Tetrachlor-triketon* (I) entstehende Verbindung $C_6HCl_3O_3$ ist identisch mit dem *Trichlor-oxychinon*, das aus den höheren Ketochloriden des Phenols[1]) und des m-Oxybenzaldehydes[2]) erhalten worden ist, es ist ein *p-Chinonderivat*, dem Formel IV zukommt. Wie wir annehmen, entsteht es auch als Zwischenprodukt beim Übergang des *Tetrachlor-o-chinons* in das *Tetrachlor-triketon* (vgl. die obigen Formeln). Tatsächlich läßt es sich durch Chlor in Eisessiglösung in das Tetrachlor-triketon zurückführen. Durch Reduktion mit schwefliger Säure geht das *Trichlor-oxychinon* in *Trichlor-trioxybenzol* (V) über, und die gleiche Verbindung läßt sich aus dem *Tetrachlor-triketon* durch Reduktion mit Zinnchlorür gewinnen, ganz in Übereinstimmung mit den Voraussetzungen:

IV 

,

V 

.

Die Verbindung $C_5Cl_4O_2$ besitzt große Ähnlichkeit mit der gleich zusammengesetzten Verbindung, die Zincke früher aus *Resorcin* dargestellt hat[3]), ist aber bestimmt von ihr verschieden.

Die gleichzeitige Entstehung der Verbindungen $C_6HCl_3O_3$ und $C_5Cl_4O_2$ aus dem *Tetrachlortriketon* (I) ist leicht verständlich; das Triketon gibt Wasser und unterchlorige Säure ab, geht so in das *Trichlor-oxybenzochinon* $C_6HCl_3O_3$ über, und die unterchlorige Säure oxydiert ein zweites Mol. Triketon unter Bildung der Verbindung $C_5Cl_4O_2$:

$$C_6H_4Cl_4O_5 + HClO = C_5Cl_4O_2 + 2\,H_2O + CO_2 + HCl.$$

---

[1]) Zincke u. Schaum, B. 27, 556 (1894).

[2]) Zincke u. Broeg, A. 363, 244 (1908).

[3]) Zincke u. Rabinowitsch, B. 24, 912 (1891); Zincke u. v. Lohr, B. 25, 2219 (1892).

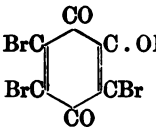
Digitized by Google

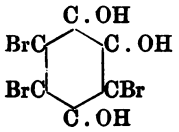
Der Verlauf der Reaktion ist bei der Bromverbindung eingehend besprochen (vgl. unten).

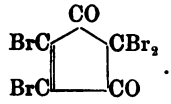
Wie zu erwarten war, hat sich das *Tetrachlor-triketon* auch aus dem *1,2,4-Trioxybenzol* darstellen lassen. Man geht vom p-Benzochinon aus, führt dieses nach Thiele[1]) in das Triacetat des 1,2,4-Trioxybenzols über und chloriert in Eisessiglösung unter Zusatz von Salzsäure. Eine vorherige Verseifung des Triacetats ist nicht nötig, die Reaktion vollzieht sich leicht und glatt. Zunächst wird sich Trichlortrioxybenzol (V) bilden und dieses dann in bekannter Weise in das Tetrachlor-triketon übergehen.

Das *Tetrabrom-triketon* (II) gleicht in seinem Verhalten durchaus dem Tetrachlortriketon, ist aber weniger beständig und leicht zersetzlich. Aus dem oben erwähnten Triacetat hat es sich nicht darstellen lassen. Die beim Erhitzen eintretende Zersetzung in *Tribrom-oxychinon* (VI) und die Verbindung $C_5Br_4O_2$ läßt sich auch durch Erwärmen mit Wasser erreichen, wodurch dieser Körper leichter zugänglich geworden ist. Die leichte Zersetzbarkeit des *Tetrabrom-triketons* macht sich auch bei seiner Darstellung aus dem *Tetrabrombrenzcatechin* mit Mischsäure geltend; neben dem *Tetrabrom-triketon* oder auch an Stelle desselben erhält man häufig das Zersetzungsprodukt $C_5Br_4O_2$.

Durch schweflige Säure läßt sich das *Tribrom-oxychinon* (VI) leicht in *Tribrom-trioxybenzol* (VII) überführen; beide Verbindungen sind schon bekannt, erstere ist von Barth und Schreder[2]) durch Bromieren von *Oxyhydrochinon* dargestellt, letztere von Thiele und Jäger[3]) durch Reduktion des *Tribrom-oxychinons*:

VI 

, VII 

, VIII 

.

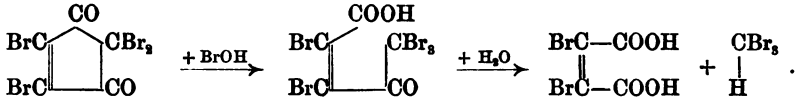
Die Verbindung $C_5Br_4O_2$ ist sehr reaktionsfähig; sie tauscht leicht 1 Atom Brom gegen NHC_6H_5, gegen OH und gegen Alkoholreste aus und gibt mit o-Phenylendiamin ein *Eurhodol*.

---

[1]) B. **31**, 1247 (1898).
[2]) M. **5**, 589 (1884).
[3]) B. **34**, 2839 (1901).

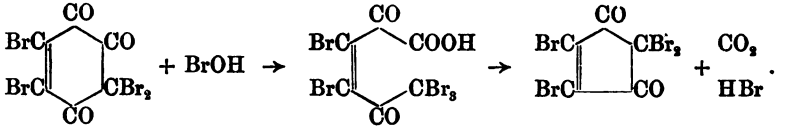
Digitized by Google

Durch Natriumhypobromid wird sie in charakteristischer Weise zersetzt, in glatter Reaktion entsteht *Bromoform* und *Dibrom-maleinsäure.* Diese Spaltung wirft ein Licht auf ihre Konstitution, sie kann hiernach nur der Formel VIII entsprechen. Die Einwirkung des Hypobromids wird in zwei Phasen verlaufen, zunächst findet unter Öffnung des Fünfringes Addition von unterbromiger Säure statt und die so entstehende Verbindung erleidet dann hydrolytische Spaltung unter Bildung von *Bromoform* und *Dibrom-maleinsäure*



Auch durch Alkali läßt sich eine Spaltung der Verbindung $C_5Br_4O_2$ herbeiführen, die Zersetzung verläuft aber nicht glatt. Unter Auftreten eines Geruches nach Brommethanen, aber ohne Abscheidung von Öltröpfchen geht das Diketon langsam in Lösung. Äther entzieht der angesäuerten Lösung ein stark saures Öl, aus dem sich nach längerem Stehen über Schwefelsäure in kleiner Menge farblose Nadeln abscheiden, deren Natur noch nicht aufgeklärt werden konnte. *Dibrommaleinsäure* war nicht nachzuweisen.

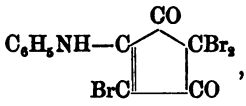
Mit der für das *Diketon* $C_5Br_4O_2$ angenommenen Formel (VIII) läßt sich seine Entstehung aus dem *Tetrabrom-triketon* (II) beim Erhitzen für sich oder beim Erwärmen mit Wasser leicht erklären. Die beim Übergang des *Tetrabrom-triketons* in *Tribrom-oxychinon* (VI) freiwerdende *unterbromige Säure* lagert sich unter Aufspaltung des Sechsringes an ein zweites Mol. Triketon an, dann tritt CO_2 aus, und unter Abspaltung von HBr schließt sich die offene Kette zum Fünfring:



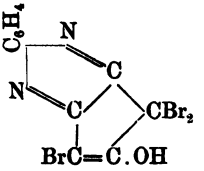
Tatsächlich läßt sich das *Triketon* durch Bromkalk in essigsaurer Lösung mit guter Ausbeute in das Diketon $C_5Br_4O_2$ überführen, ebenso das *Tribrom-oxychinon*; als Zwischenprodukt entsteht hier das Triketon.

Digitized by Google

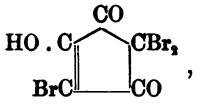
Für die aus dem *Diketobromid* $C_5Br_4O_2$ dargestellten, oben angedeuteten Derivate wird man die folgenden Formeln in Betracht ziehen müssen, das Diketon kann hier in seinem Verhalten mit dem *Bromanil* verglichen werden.

IX 

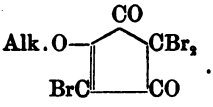
Anilid

X 

Eurhodol

XI 

Oxyderivat

XII 

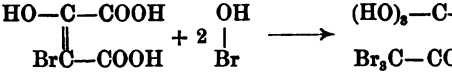
Oxalkylderivat

Von den Oxalkylderivaten ist die Methyl- und die Äthylverbindung dargestellt; sie entstehen beim Erhitzen des *Diketobromids* mit den betreffenden Alkoholen unter möglichstem Ausschluß von Wasser; bei Anwendung der gewöhnlichen Alkohole bildet sich in erheblicher Menge gleichzeitig die *Oxyverbindung*, die nur so leicht zugänglich ist. Die Beziehungen beider Verbindungen sind die von Alkohol und Äther, bzw. von Säure und Ester; durch Erhitzen mit verdünntem Alkohol (3 : 1) lassen sich die Alkylverbindungen in die Oxyverbindung überführen, andere Verseifungsmittel versagen vollständig. Weniger leicht gelingt die Überführung des Oxyderivats in die Alkylverbindungen, sie läßt sich durch Erhitzen mit absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° erreichen, die Ausbeuten sind aber gering. Auch beim Einleiten von Salzsäure in die alkoholischen Lösungen ist die Ätherbildung eine sehr unvollkommene.

Durch Erhitzen mit Phosphorpentabromid läßt sich die *Oxyverbindung* (XI) wieder in das *Diketobromid* zurückverwandeln, ein Verhalten, das mit den vorausgesetzten Beziehungen beider Verbindungen gut übereinstimmt. Auch das Verhalten gegen Natriumhypobromit steht im Einklang mit der gegebenen Formel. Unter Bildung von *Bromoform* (Geruch), von *Oxalsäure* und wahrscheinlich von *Tribrom-essigsäure* tritt vollständige Zersetzung ein. Der Verlauf der Reaktion ist jedenfalls zu-

Digitized by Google

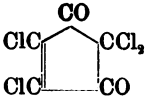
nächst der gleiche, wie bei dem Diketobromid (VIII), an Stelle der Dibrommaleinsäure entsteht *Bromoxy-maleinsäure*, die durch Aufnahme von 2BrOH in *Oxalsäure* und *Tribrom-essigsäure* zerfällt:



Zum Nachweis der *Tribrom-essigsäure* wurde die stark angesäuerte Lösung mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verdunstet und der Rückstand ins Vakuum gebracht. Es schied sich etwas Oxalsäure aus, der Rest blieb flüssig, zeigte aber ganz das Verhalten der Tribromessigsäure; beim Erwärmen mit Wasser trat unter Trübung Geruch nach Bromoform und Entwicklung von Kohlensäure ein. Ein Überschuß von Hypobromit muß bei diesem Versuch vermieden werden.

Mit der gegebenen Formel (XI) lassen sich aber die stark sauren Eigenschaften der Verbindung kaum in Übereinstimmung bringen, ebensowenig ihre leichte Löslichkeit in Wasser; beides spricht mehr für das Vorliegen einer wirklichen Säure. Eine andere Formulierung des Oxyderivats ist aber in ungezwungener Weise nicht möglich, wenn dem Diketobromid die angenommene Formel (VIII) zukommt.

Die schon erwähnte Chlorverbindung $C_5Cl_4O_2$ gibt wie die Bromverbindung ein *Anilid* und ein *Eurhodol*; die für den Konstitutionsbeweis wichtige Überführung in *Dichlor-maleinsäure* ist aber noch nicht gelungen. Trotzdem wird man geneigt sein, das Chlorid in gleicher Weise aufzufassen wie das Bromid, ihm also die Formel XIII:

XIII 

geben, kommt damit aber zu Widersprüchen, die noch zu lösen sein werden. Aus dem Resorcin hat Zincke, wie bereits oben erwähnt wurde, eine Verbindung von gleicher Zusammensetzung und ähnlichen Eigenschaften dargestellt, für welche auf Grund ihres Verhaltens ebenfalls nur die Formel XIII zulässig erscheint. Eine Erklärung können wir zurzeit nicht geben, es wird hierzu weiterer Versuche bedürfen, erwähnen wollen wir nur, daß das Resorcinderivat kein Eurhodol gibt, was gegen die angenommene Konstitution sprechen könnte.

Digitized by Google

Versuchsteil.

Tetrachlor-triketon, $C_6Cl_4O_3$, $2H_2O$ (I).[1])

Zur Darstellung des *Tetrachlor-triketons* kann man vom *Brenzcatechin* oder vom p-*Benzochinon* ausgehen.

A. Aus *Brenzcatechin.* Man trägt 100 g Tetrachlorbrenzcatechin nach und nach unter Eiskühlung und kräftigem Umschütteln in 200 ccm technische Mischsäure[2]) ein, verschließt, wenn alles eingetragen ist, das Gefäß gut, ersetzt das Eis durch Wasser, schüttelt, bis das entstandene Chinon sich gelöst hat und läßt dann bei gewöhnlicher Temperatur so lange stehen, bis die anfangs dunkelviolettrote Farbe in Gelbrot übergegangen ist, was in 3—4 Tagen der Fall sein wird. In der Regel bleibt die Lösung klar, zuweilen scheiden sich aber Krystalle der gleichzeitig entstehenden Stickstoffverbindung $C_6H_4Cl_4N_2O_8$ aus oder das Gemisch erstarrt auch wohl zu einem Krystallbrei. Auf die Gewinnung der Stickstoffverbindung leistet man zweckmäßig Verzicht und versetzt das Ganze nach und nach unter Umrühren mit dem $1^1/_2$—2 fachen Volum Eis, wobei die Temperatur nicht über 15° steigen darf. Es tritt Gasentwicklung ein, die Lösung wird grün und scheidet ein dickes braungrünes Öl aus, das allmählich, meist in 24 Stunden, gelblich wird und erstarrt. Unter häufigem Umrühren läßt man das Gemisch noch 24 Stunden stehen, filtriert, reibt den Rückstand mit stark verdünnter Salzsäure an, saugt ab und reibt nochmals, um den Rest der Stickstoffverbindung zu entfernen, mit Wasser an, saugt ab und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 50—60 g.[3]) Zur Reinigung krystallisiert man aus heißem Benzol unter Zusatz von Tierkohle um.

B. Aus *p-Benzochinon.* Man führt das Chinon durch Behandeln mit Acetanhydrid und Schwefelsäure nach Thiele[4]) in das Triacetat des Oxyhydrochinons über und chloriert dieses.

---

[1]) Der Kürze wegen benutzen wir diese Bezeichnung.

[2]) Die Mischsäure wurde uns von den Höchster Farbwerken freundlichst zur Verfügung gestellt.

[3]) Aus der ersten salpetersäurehaltigen Lauge hat sich auch nach längerem Stehen nichts abgeschieden. Die wäßrigen Filtrate waren meist trübe und setzten halbflüssige Produkte ab, die *Perchlorindon* C_9Cl_6O enthielten, das aus der Stickstoffverbindung entstanden ist.

[4]) B. 31, 1247 (1898).

Digitized by Google

100 g des Triacetats werden feingepulvert, mit 360 ccm Eisessig und 36 ccm konz. Salzsäure übergossen und in das Gemisch unter Kühlung mit Eis bis zur Sättigung Chlor eingeleitet. Man verschließt das Gefäß und läßt einige Stunden stehen; ist die Lösung bernsteingelb und noch reichlich freies Chlor vorhanden, so ist die Reaktion beendet, andernfalls muß nochmals Chlor eingeleitet werden. Das überschüssige Chlor wird durch einen Luftstrom verdrängt, der Eisessig im Vakuum bei 50—60° abdestilliert und der dickflüssige Rückstand nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure (2 Vol. Wasser, 1 Vol. konz. Säure) angerieben; das Tetrachlortriketon scheidet sich bald fein krystallinisch ab, es ist nahezu rein. Die Ausbeute beträgt 75—85 g.

Das *Tetrachlor-triketon* bildet glänzende, schwach gelbstichige, harte Nadeln vom Schmelzp. 96°. In heißem Benzol, in Eisessig und in Alkohol ist es leicht löslich, in Benzin schwer löslich. Bei etwa 120—125° beginnt es, sich zu zersetzen, es tritt Rötung ein und unter Abspaltung von Wasser, Salzsäure und Kohlendioxyd entsteht *Trichlor-oxychinon* und der Körper $C_5Cl_4O_2$ (vgl. unten). Auch beim Erhitzen mit Wasser, verdünnter Essigsäure oder verdünnter Salpetersäure zersetzt es sich, es entstehen aber nur kleine Mengen der Verbindung $C_5Cl_4O_2$, das *Trichlor-oxychinon* verschwindet. Aus Jodkalium macht das *Tetrachlor-triketon* in essigsaurer Lösung Jod frei, von Alkali wird es weitgehend unter Bildung flüchtiger, stark riechender Produkte zersetzt, mit Zinnchlorür läßt es sich zum *Trichlor-trioxybenzol* reduzieren (vgl. unten). Zur Analyse wurde im Vakuum getrocknet.[1])

0,1483 g Subst.: 0,1328 g CO_2, 0,0213 g H_2O. — 0,2147 g Subst.: 0,1904 g CO_2, 0,0274 g H_2O. — 0,1245 g Subst.: 0,2389 g AgCl. — 0,1190 g Subst.: 0,2281 g AgCl.

$C_6H_4Cl_4O_5$	Ber. C 24,18	H 1,35	Cl 47,61
	Gef. „ 24,43, 24,19	„ 1,60, 1,42	„ 47,47, 47,42.

Verhalten beim Erhitzen. Überführung in Trichloroxy-p-chinon (IV). Man erhitzt das Tetrachlortriketon in Mengen

[1]) Eine Wasserbestimmung hat sich nicht durchführen lassen; bei 50—60° tritt im luftverdünnten Raum keine erhebliche Gewichtsabnahme ein; erhöht man die Temperatur, so beginnt langsam Zersetzung.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig hat, wie zu erwarten war, nur die halben Werte ergeben. Ber. 298, gef. 170, 171 und 169.

Digitized by Google

von 5 g so lange im Xylolbad, bis die Gasentwicklung nachläßt; zu langes Erhitzen ist zu vermeiden. Nach dem Erkalten wird die krystallinische dunkelrote Schmelze wiederholt mit niedrig siedendem Benzin ausgezogen und der krystallinische Rückstand aus Benzol–Benzin umkrystallisiert (Ausbeute 2 g). Das Benzin hinterläßt beim Verdunsten ein dunkles Öl, aus dem sich bei längerem Stehen große Krystalle der Verbindung $C_5Cl_4O_2$ abscheiden (1 g).

Das auf die angegebene Weise dargestellte Zersetzungsprodukt stimmte im Verhalten und in allen Eigenschaften mit dem von Zincke und Schaum beschriebenen *Trichlor-oxychinon* überein. Wir haben es ebenfalls in zwei Formen von gleichem Schmelzpunkt (192—194°) erhalten, auch gegen Wasser und gegen Alkali verhielt es sich in derselben charakterischen Weise, wie der von Zincke und Schaum dargestellte Körper. In Eisessiglösung läßt es sich durch Einwirkung von Chlor wieder in das Tetrachlor-triketon zurückführen.

Überführung in 3,5,6-Trichlor-1,2,4-trioxybenzol (V). Man löst 1 g Tetrachlor-triketon in 15 ccm Äther und setzt langsam unter Eiskühlung 2 ccm *Zinnchlorürlösung* (1 ccm = 0,25 Sn) und einige Tropfen konz. Salzsäure zu, schüttelt etwas durch und läßt den Äther abdunsten. Der Rückstand wird mit mäßig verdünnter Salzsäure angerieben, abgepreßt und aus Benzol umkrystallisiert. Das so erhaltene Produkt zeigte vollständige Übereinstimmung mit dem von Zincke und Schaum durch Reduktion des Trichlor-oxychinons mit schwefliger Säure dargestellten Körper (Schmelzp. 160°, Acetylverbindung 171°) Durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure geht es in Trichloroxychinon über, aus dem es auch leicht durch Reduktion mit Zink und Salzsäure in ätherischer Lösung dargestellt werden kann.

Tetrabrom-triketon, $C_6Br_4O_3$, $2H_2O$ (II).

Aus dem *Tetrabrombrenzcatechin* durch Einwirkung von Mischsäure dargestellt.

Man verfährt wie bei der Darstellung der entsprechenden Chlorverbindung; die Mengenverhältnisse sind die gleichen, die eintretenden Erscheinungen ähnlich. Wie dort neben den roten Stickstoffoxyden freies Chlor auftritt, so hier freies Brom; das

Digitized by Google

entstandene *Tetrabrom-o-chinon* geht aber weniger leicht in Lösung. Nach 3—4 Tagen ist die Reaktion beendet und die Lösung unter Ausscheidung der Verbindung $C_6H_4Br_4N_2O_8$ zu einem dünnen Krystallbrei erstarrt, sehr selten bleibt sie klar. Man versetzt unter äußerer Kühlung nach und nach mit dem doppelten Volum Eis, läßt die Temperatur aber nicht über 10 bis 12° hinausgehen. Es tritt schwache aber andauernde Gasentwicklung ein. Die Mischung nimmt eine grünliche Farbe an, und ein dickes braunes Öl scheidet sich ab, das im Laufe von 12—24 Stunden krystallinisch erstarrt. Man läßt unter öfterem Umrühren noch einen Tag stehen, saugt ab, rührt den Rückstand zweimal mit schwach salzsäurehaltigem Wasser an, dann mit reinem Wasser, saugt jedesmal scharf ab und trocknet im Vakuum über Natronkalk.[1]) Zu langes Stehen mit Wasser ist zu vermeiden, da sonst Zersetzung unter Bildung der Verbindung $C_5Br_4O_2$ eintritt. Die Ausbeute beträgt aus 100 g Tetrabrombrenzcatechin 40—45 g. Für die Umwandlung in die Verbindung $C_5Br_4O_2$ auf nassem Wege ist das Rohprodukt genügend rein; zur Reinigung krystallisiert man aus wenig heißem Chloroform um, versetzt die Mutterlauge mit Benzin und krystallisiert das Ausgeschiedene wieder aus Chloroform um.

Das *Tetrabrom-triketon* krystallisiert aus warmem Chloroform in gelblichen, dicken, harten Prismen, bei langsamem Abdunsten des Lösungsmittels in klaren, anscheinend rhombischen Tafeln. Beim Aufbewahren röten sich die Krystalle und zerfallen schließlich zu einem orangefarbenen Pulver; es tritt die unten erwähnte Zersetzung ein. In Eisessig und in Alkohol ist das Triketon mit gelber Farbe leicht löslich, beim Erwärmen tritt Bräunung und Zersetzung ein, schwerer löst es sich in Chloroform und in Benzol, sehr wenig in Benzin. Es schmilzt bei 83—84°, gegen 100° tritt Zersetzung unter Bildung von *Tribromoxy-p-benzochinon* und der Verbindung $C_5Br_4O_2$ ein (vgl. unten). Beide Produkte bilden sich auch beim Erwärmen mit Wasser und mit 50-proc. Essigsäure auf 40—50°. Bei längerem Stehen mit Wasser tritt schon in der Kälte Zersetzung ein, unter an-

[1]) Die erste stark saure Lauge gibt, mit dem doppelten Volum Wasser versetzt, eine gelbe krystallinische, aber etwas klebrige Abscheidung der Verbindung $C_5Br_4O_2$. Die wäßrigen Auszüge setzen häufig geringe Mengen des Körpers $C_{10}Br_8O_2$ ab. (A. **435**, 170 [1923].)

Digitized by Google

dauernder Gasentwicklung bildet sich aber nur die Verbindung $C_5Br_4O_2$. Auch mit Bromkalk geht das Tetrabromtriketon in essigsaurer Lösung in diese Verbindung über (vgl. den allgemeinen Teil). Aus Jodkalium macht es in saurer Lösung Jod frei, von Alkali wird es weitgehend unter Bildung stark riechender Produkte zersetzt, Zinnchlorür reduziert es zu *Tribromtrioxybenzol* (vgl. unten).

Zur Analyse wurde im Vakuum über Natronkalk getrocknet.

0,2004 g Subst.: 0,1127 g CO_2, 0,0192 g H_2O. — 0,2300 g Subst. 0,1295 g CO_2, 0,0204 g H_2O. — 0,2058 g Subst.: 0,3256 g AgBr.

$C_6H_4Br_4O_5$	Ber. C 15,14	H 0,85	Br 67,20
	Gef. „ 15,34, 15,36	„ 1,07, 0,99	„ 67,33.

Überführung in Tribromoxy-p-chinon (VI). Läßt sich sowohl durch Erhitzen für sich als auch durch Erwärmen mit Wasser erreichen; gleichzeitig entsteht in entsprechender Menge der Körper $C_5Br_4O_2$, der auf diese Weise dargestellt wird (vgl. das Nähere bei dieser Verbindung).

Durch Umkrystallisieren aus Benzol wird das Tribromoxychinon gereinigt. Wie die Chlorverbindung, der sie im Verhalten durchaus gleicht, krystallisiert sie in zwei Formen, in gelbroten Blättchen und dunkelroten, fast schwärzlichen dicken rhombischen Krystallen; beide Formen schmelzen bei 210°. (Ber. Br 66,45, gef. 66,60.) In Wasser löst es sich in geringer Menge mit violetter Farbe, die auf Zusatz von Mineralsäuren verschwindet. Ammoniak und Soda lösen mit tiefvioletter Farbe, auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich das Oxychinon wieder aus. Mit Alkali (2n-) färbt es sich dunkel, auf Zusatz von wenig Wasser entsteht eine kaum gefärbte Lösung, die beim Verdünnen mit viel Wasser tiefviolett wird. Bei längerer Einwirkung von Alkali entsteht *Bromanilsäure*, in essigsaurer Lösung mit Bromkalk behandelt, geht es in die Verbindung $C_5Br_4O_2$ über. Schweflige Säure reduziert zu *Tribrom-trioxybenzol* (vgl. unten).

Die Verbindung ist identisch mit der von Barth und Schreder[1]) durch Bromieren von Oxyhydrochinon erhaltenen, sie geben den Schmelzp. zu 206—207° an, erwähnen aber nicht zwei Formen.

[1]) M. 5, 593 (1884).

Digitized by Google

Überführung in 3,5,6-Tribrom-1,2,4-trioxybenzol (VII). Man löst 1 g Tetrabromtriketon in 15 ccm Äther und setzt unter Eiskühlung langsam 2 ccm Zinnchlorürlösung (1 ccm = 0,25 g Sn), verdünnt mit 3 ccm 2n-Salzsäure hinzu, läßt den Äther abdunsten, reibt den Rückstand mit mäßig verdünnter Salzsäure an, preßt ab und krystallisiert aus Benzol um. Weiße feine, an der Luft allmählich rötlich werdende Nadeln, die sich gegen 110° röten und bei 138° unter Zersetzung schmelzen. Das *Triacetat*, mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt, krystallisiert aus Eisessig in weißen Nadeln vom Schmelzp. 189°. Nicht völlig rein (Schmelzp. 120°) haben Thiele und Jaeger[1]) das *Tribrom-trioxybenzol* bereits in Händen gehabt, dargestellt aus dem Tribrom-oxychinon durch Behandeln mit Schwefeldioxyd in Benzollösung; leichter gelingt nach unseren Beobachtungen die Reduktion mit wäßriger schwefliger Säure. Von Salpetersäure wird die Verbindung wieder in Tribromoxychinon zurückgeführt, von Alkali unter Zersetzung mit grünlicher Farbe gelöst.

Verbindung $C_6Cl_4O_2$.[2])

Entsteht neben *Trichlor-oxychinon* (V) beim Erhitzen des Tetrachlor-triketons auf 130—140° und kann auf diese Weise dargestellt werden (vgl. bei Tetrachlor-triketon). Zur Reinigung destilliert man die Benzinauszüge nach dem Abdunsten mit Wasserdampf. Rasch und leicht, aber in sehr schlechter Ausbeute erhält man den Körper $C_6Cl_4O_2$ durch einfaches Kochen des Tetrachlor-triketons mit Wasser im Destillierapparat, er ist sehr flüchtig und destilliert sofort in reinem Zustand über; das gleichzeitig entstehende Trichlor-oxychinon zersetzt sich beim Kochen mit Wasser vollständig. Eine etwas bessere Ausbeute, aber auch unter Verlust des Oxychinons erhält man beim Erwärmen des Tetrachlor-triketons mit n-Salpetersäure auf 80—90°. Auf 5 g Tetrachlor-triketon wendet man 25 ccm Salpetersäure an und erwärmt durch Eintauchen in heißes Wasser; Chlor, Salzsäure und Kohlendioxyd werden frei, die Flüssigkeit wird milchig und kleine Öltröpfchen scheiden sich ab. Man erwärmt nur kurze Zeit und verdünnt mit 50 ccm

[1]) B. 34, 2839 (1901).

[2]) In bezug auf die Konstitutionsformel vgl. den allgemeinen Teil.

Digitized by Google

kaltem Wasser; die Öltröpfchen erstarren langsam, sofort aber beim Animpfen. Die Ausbeute beträgt 1,5 g.

Sehr gute Resultate, aber auch nur bei Anwendung nicht zu großer Mengen, erhält man durch Einwirkung von Bromkalk. Man löst 5 g Tetrachlor-triketon in 12,5 g warmem Eisessig, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser, erwärmt gelinde auf dem Wasserbad und setzt nach und nach eine 9 bis 10 Proc. Brom enthaltende Bromkalklösung[1]) zu, bis Indigopapier gebleicht wird, wozu etwa 25—30 ccm erforderlich sind. Zunächst tritt Trübung ein, die Mischung wird milchig und scheidet schließlich ein Öl ab, das nach dem Abkühlen beim Animpfen sofort fest wird. Man saugt ab, zieht mit Leichtbenzin (40—50° Siedep.) aus, dunstet ab, preßt den Rückstand aus, löst kalt in Eisessig und setzt vorsichtig Wasser zu. Die Ausbeute am Rohprodukt beträgt 2,5—3 g.

Das *Diketon* $C_5Cl_4O_2$ besitzt großes Krystallisationsvermögen; beim Abdunsten der Benzinlösung bleibt es in farblosen großen dicken Tafeln zurück, aus Eisessig scheidet es sich auf Zusatz von Wasser in dicken weißen Nadeln ab. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, der Schmelzpunkt liegt bei 65°, es verflüchtigt sich leicht und riecht eigenartig stechend, chinonartig. In Alkali löst sich das Diketon unter weitgehender Zersetzung, aus Jodkalium macht es in essigsaurer Lösung Jod frei. Mit Anilin bildet es ein *Anilid*, mit o-Phenylendiamin ein *Eurhodol*.

Zur Analyse wurde im Vakuum getrocknet.

0,1642 g Subst. (aus Benzin): 0,1555 g CO_2, 0,0050 g H_2O. — 0,1397 g Subst. (aus Eisessig und Wasser): 0,1320 g CO_2, 0,0045 g H_2O. — 0,0807 g Subst.: 0,1982 g AgCl.

$C_5Cl_4O_2$	Ber. C 25,67	H 0,00	Cl 60,65
	Gef. „ 25,84, 25,78	„ 0,34, 0,36	„ 60,50.

Molekulargewichtsbestimmung: 15,78 g Benzol, 0,2513 g Subst.: Depr. 0,360°. — 0,5454 g Subst.: Depr. 0,788°. — 0,9621 g Subst.: Depr. 1,344°.

$C_5Cl_4O_2$	Mol.-Gew. Ber. 233,8			
	Gef. 221,2,	219,3,	226,8.

Anilid $C_5Cl_3(NHC_6H_5)O_2$. Man löst die Verbindung $C_5Cl_4O_2$ in warmem Eisessig, setzt Anilin zu, läßt erkalten und kry-

[1]) Dargestellt durch Lösen von 10 g Brom in 100 g Kalkmilch und filtrieren.

Digitized by Google

stallisiert aus Eisessig um. Schöne gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 165°, in Alkohol ziemlich löslich, weniger in Eisessig; konz. Schwefelsäure löst mit orangegelber Farbe ohne Veränderung.

0,1504 g Subst.: 0,2215 g AgCl.

$C_{11}H_6O_2Cl_3N$ Ber. Cl 36,62 Gef. 36,43.

Eurhodol $C_5Cl_3(OH)N_2C_6H_4$. Man löst 3 g des Körpers $C_5Cl_4O_2$ in 20 ccm warmem Alkohol, setzt eine warme Lösung von 2 g Phenylendiamin in Alkohol zu und läßt erkalten. Das Eurhodol scheidet sich in schönen goldgelben Nadeln aus, die durch Auskochen mit Alkohol gereinigt werden. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es schwer löslich, die alkoholische Lösung zeigt starke Fluoreszenz. Beim Erhitzen färbt es sich langsam dunkel, schmilzt aber nicht. Alkali löst es ohne Veränderung mit gelber Farbe.

0,1521 g Subst.: 0,2545 g CO_2, 0,0250 g H_2O. — 0,1247 g Subst.: 18,07 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$.

$C_{11}H_5ON_2Cl_3$ Ber. C 45,93 H 1,75 Cl 37,00
Gef. „ 45,65 „ 1,84 „ 37,28.

Verbindung $C_5Br_4O_2$ (VIII).

Entsteht aus dem *Tetrabrom-triketon* neben *Tribrom-oxychinon* beim Erhitzen für sich und beim Erwärmen mit Wasser; leicht läßt sie sich auch aus dem Triketon und dem Tribrom-oxychinon durch Einwirkung von Bromkalk darstellen.

Man erhitzt Tetrabrom-triketon in Mengen von 5 g in Proberöhrchen im Xylolbad, bis die Gasentwicklung (CO_2, BrH und Br) aufhört, vermeidet aber zu langes Erhitzen, läßt erkalten und zieht die erstarrte Schmelze wiederholt mit warmem Chloroform aus, filtriert aber erst nach dem Erkalten. Das *Tribrom-oxychinon* bleibt zum größten Teil ungelöst und kann durch Umkrystallisieren aus Benzol leicht rein erhalten werden. Die Verbindung $C_5Br_4O_2$ und etwas Tribrom-oxychinon gehen in Lösung, man läßt das Chloroform abdunsten und krystallisiert den Rückstand aus Eisessig unter Zusatz von etwas Salpetersäure (1,4) um. Die Salpetersäure oxydiert das Tribrom-oxychinon, greift aber den Körper $C_5Br_4O_2$ nicht an. Die Ausbeute beträgt aus 5 g Tetrabrom-triketon 1,8—2 g Tribrom-oxychinon und 1,1—1,2 g Diketon $C_5Br_4O_2$.

Digitized by Google

Zur Darstellung auf nassem Wege verwendet man das noch feuchte, gut ausgewaschene rohe Tetrabrom-triketon. Es wird in nicht zu großen Mengen mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt (die aus 100 g Tetrabrom-brenzcatechin erhaltene Menge in etwa 5 Portionen) und auf dem Wasserbade so lange auf 40—50° erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhört. Man läßt erkalten, verdünnt mit Wasser und setzt kohlensauren Kalk im Überschuß zu; das Tribrom-oxychinon geht in Lösung, man saugt ab und fällt es mit Salzsäure wieder aus. Der Rückstand wird durch Salzsäure vom kohlensauren Kalk befreit und dann aus Eisessig unter Zusatz von wenig Salpetersäure umkrystallisiert. Aus 100 g Tetrabrom-brenzcatechin wurden so 5—6 g Tribrom-oxychinon und 17—18 g Diketon $C_5Br_4O_2$ erhalten.

Oder man löst das Tetrabrom-triketon in 5—6 Teilen Eisessig und setzt nach und nach eine 9—10 Proc. Brom enthaltende Bromkalklösung zu, bis Indigopapier gebleicht wird, verdünnt mit Wasser, saugt ab und krystallisiert wie oben um.

In gleicher Weise verfährt man bei der Darstellung aus Tribrom-oxychinon, wendet aber etwa 10 Teile Eisessig an.

Die Ausbeute ist in beiden Fällen gut.

Das *Diketon* $C_5Br_4O_2$ krystallisiert aus heißem Eisessig in schwachgelben, dicken Prismen vom Schmelzp. 142—143°. In Chloroform und Benzol löst es sich leicht, ebenso in der Wärme in Eisessig, viel weniger in der Kälte. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich langsam unter teilweiser Zersetzung. Bei längerem Kochen mit Alkohol tritt Brom aus, die entstehenden Verbindungen sind unten beschrieben. Aus Jodkalium macht das Diketon in essigsaurer Lösung Jod frei, mit Anilin entsteht ein *Anilid*, mit o-Phenylendiamin ein *Eurhodol*. Alkali löst mit bräunlicher Farbe unter Bildung verschiedener Produkte. Natriumhypobromit führt Spaltung herbei, es entsteht *Bromoform* und *Dibrom-maleinsäure* (vgl. den allgemeinen Teil und unten).

0,2628 g Subst.: 0,1392 g CO_2 0,0030 g H_2O. — 0,1504 g Subst.: 0,0813 g CO_2, 0,0036 g H_2O. — 0,2302 g Subst.: 0,4188 g AgBr. — 0,1482 g Subst.: 0,2700 g AgBr.

$C_5Br_4O_2$	Ber. C 14,58	H 0,00	Br 77,75
	Gef. „ 14,45, 14,75	„ 0,12, 0,27	„ 77,42, 77,53.

Digitized by Google

Molekulargewichtsbestimmung: 23,05 g Benzol, 0,5755 g Subst.: Depr. 0,354°. — 1,0180 g Subst.: Depr. 0,605°.

Mol.-Gew. Ber. 411,8 Gef. 352,7 und 365,1.

Anilid $C_5Br_3(NHC_6H_5)O_2$ (IX). In Eisessiglösung dargestellt und aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert. Schöne, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 182°. In konz. Schwefelsäure ohne Veränderung mit intensiv orangegelber Farbe löslich.

0,1454 g Subst.: 0,1920 g AgBr.

Ber. 56,56 Gef. 56,20

Eurhodol $C_5Br_3(OH)N_2C_6H_4$ (X). Man löst die Verbindung $C_5Br_4O_2$ in 10 Teilen warmen Alkohols und setzt die berechnete Menge o-Phenylendiamin, gelöst in Alkohol, zu. Beim Erkalten scheidet sich das Eurhodol aus; durch Auskochen mit Alkohol wird es gereinigt. Goldgelbe, glänzende Nadeln, bei 270° noch nicht geschmolzen, gegen 170° sich dunkel färbend, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Die alkoholische Lösung zeigt starke Fluorescenz. Konz. Schwefelsäure löst das Eurhodol mit schöner roter Farbe, in Alkali oder Ammoniak ist es mit gelber Farbe leicht löslich. Beim Erwärmen mit Eisessig unter Zusatz von Salpetersäure tritt Oxydation und Lösung ein; es entsteht ein alkaliunlöslicher Körper, wohl ein Azin, das sich aber nicht hat reinigen lassen.

0,1019 g Subst.: 0,1358 g AgBr. — 0,0830 g Subst.: 5,1 ccm N (27°, 756 mm).

$C_{11}H_5Br_3ON_2$	Ber. Br 56,94	N 6,66
	Gef. „ 56,71	„ 6,68.

Spaltung in Dibrom-maleinsäure und Bromoform. Das Diketobromid wird unter Kühlung mit Wasser nach und nach in die 10fache Menge einer Natriumhypobromitlösung eingetragen, die 9—10 Proc. Brom enthält[1]); die Einwirkung tritt rasch ein, das Bromoform scheidet sich in feinen Tröpfchen aus. Man schüttelt, bis vollständige Lösung eingetreten ist, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, beseitigt etwa auftretendes freies Brom durch schweflige Säure, filtriert und schüttelt 5—6mal mit Äther aus. Der Äther wird abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Tierkohle geschüttelt,

[1]) Dargestellt durch Lösen von 10 g Brom in 100 ccm 2 n-Natronlauge.

Digitized by Google

filtriert und wieder ausgeäthert, die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand über Chlorcalcium getrocknet.

Die auf diese Weise erhaltene Säure bildete eine weiße, aus feinen Nadeln bestehende Masse vom Schmelzp. 123—124°. Höher erhitzt, trat Abspaltung von Wasser und Bildung des *Anhydrids* ein, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 114—115° schmolz. Zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt, sublimierte das Anhydrid in breiten farblosen Blättchen, in Dimethylanilin löste es sich mit tief rotbrauner Farbe, in schmelzendem Hydrochinon mit roter Farbe.[1])

Zur Analyse wurde die Säure über Chlorcalcium getrocknet.

0,2174 g Subst.: 0,1345 g CO_2, 0,0212 g H_2O. — 0,1004 g Subst.: 0,1389 g AgBr.

$C_4H_2Br_2O_4$	Ber. C 17,53	H 0,74	Br 58,36
	Gef. „ 16,88	„ 1,09	„ 58,62.

Die gefundenen Werte stimmen nicht ausreichend; wahrscheinlich hat die erste Substanz noch etwas Wasser enthalten, die zweite, die länger getrocknet wurde, dagegen etwas Anhydrid. Um aber jeden Irrtum in bezug auf die Natur der Säure auszuschließen, haben wir zum Vergleich Dibrom-maleinsäure dargestellt, die Übereinstimmung war in jeder Beziehung eine vollständige.

Einwirkung von Methyl- und Äthylalkohol auf das Diketon $C_5Br_4O_2$. *Verbindungen*: $C_5Br_3(OH)O_2$, $C_5Br_3(OCH_3)O_2$, $C_5Br_3(OC_2H_5)O_2$.

Die Beziehungen dieser Verbindungen zueinander sind bereits in der Einleitung erörtert worden, hier nur das Experimentelle.

Oxyverbindung $C_5Br_3(OH)O_2$ (XI).

Man erhitzt 5 g Diketon $C_5Br_4O_2$ mit 20 ccm 80-proc. Alkohol im geschlossenen Rohr unter mehrmaligem Umschütteln 3—4 Stunden auf 100°, läßt erkalten, verdampft die klare gelbe Lösung in gelinder Wärme bis zur Sirupskonsistenz und rührt den Rückstand mit konzentrierter, aber nicht rauchender Salzsäure gut durch. Die Oxyverbindung scheidet sich bald kry-

[1]) Pfeiffer u. Böttler, B. 51, 1822 (1918).

Digitized by Google

stallinisch aus, sie wird abgesaugt, mit wenig Salzsäure nachgewaschen und über Natronkalk im Vakuum getrocknet. Die salzsaure Lösung enthält noch Oxyderivat, das durch Ausäthern leicht gewonnen werden kann. Die Ausbeute beträgt bis 80 Proc. der berechneten. Zur Reinigung löst man in wenig kaltem Wasser und scheidet mit konz. Salzsäure wieder aus.

Das *Oxyderivat* bildet, auf diese Weise dargestellt, ein gelblich weißes, grob krystallinisches Pulver von bitterlich saurem Geschmack, bei 196° unter Dunkelfärbung schmelzend. In Wasser, Alkohol, Eisessig ist es leicht löslich, weniger leicht in Benzol, kaum löslich in Benzin. Aus einer Lösung in trocknem Äther hinterbleibt es in flachen, schiefwinkligen Täfelchen. Aus Jodkalium macht das *Oxyderivat* Jod frei, in wäßriger Lösung zersetzt es sich in der Kälte langsam, rasch beim Erwärmen, es tritt Bräunung der Lösung ein. Alkali löst unter weitgehender Zersetzung, Natriumhypobromit unter Bildung von Bromoform, Oxalsäure und Tribromessigsäure (vgl. den allgemeinen Teil). Mit o-Phenylendiamin bildet es ein Eurhodol; zur Analyse wurde im Vakuum über Natronkalk getrocknet.

0,1520 g Subst.: 0,0986 g CO_2, 0,0092 g H_2O. — 0,1501 g Subst.: 0,0963 g CO_2, 0,0069 g H_2O. — 0,1520 g Subst.: 0,2444 g AgBr.

$C_5HBr_3O_3$	Ber. C 17,21	H 0,29	Br 68,74
	Gef. „ 17,70, 17,50	„ 0,63, 0,51	„ 68,43.

Einwirkung von Phosphorpentabromid. Überführung in das Diketon $C_5Br_4O_2$. Man verreibt 1 g Oxyderivat sorgfältig mit 2 g Phosphorpentabromid und erhitzt das Gemisch im Wasserbad. Es tritt bald Reaktion ein und die Masse verflüssigt sich. Nach beendeter Einwirkung läßt man erkalten, zersetzt mit Eiswasser und krystallisiert das Ausgeschiedene aus Eisessig um. Gelbliche, bei 142—143° schmelzende Prismen, in allen Eigenschaften mit der oben beschriebenen Verbindung $C_5Br_4O_2$ übereinstimmend.

Methylverbindung $C_5Br_3(OCH_3)O_2$ (XII).

Man erhitzt 5 g Diketobromid mit 15 g Methylalkohol im geschlossenen Rohr 3—4 Stunden auf 100°, setzt nach dem Erkalten 30 ccm Wasser zu, saugt den sich abscheidenden Äther ab und reinigt ihn durch Lösen in Methylalkohol und vor-

Digitized by Google

sichtige Ausscheidung durch Wasser. Die Ausbeute beträgt 1,5—2 g.

Die wäßrige alkoholische Lauge enthält Oxyderivat (1,3 bis 1,5 g), das durch Ausäthern gewonnen werden kann.

Der *Methyläther* krystallisiert in kleinen, fast farblosen Tafeln oder Blättchen vom Schmelzp. 89—90°. In Methyl- und Äthylalkohol ist er leicht löslich, in Wasser fast unlöslich, Alkali löst ihn langsam unter weitgehender Zersetzung. Mit o-Phenylendiamin entsteht in alkoholischer Lösung ein Eurhodol.

0,1529 g Subst.: 0,1099 g CO_2, 0,0174 g H_2O. — 0,1510 g Subst.: 0,2351 g AgBr.

$C_6H_2Br_2O_3$	Ber. C 19,85	H 0,83	Br 66,08
	Gef. „ 19,61	„ 1,27	„ 66,26.

Äthylverbindung $C_6Br_3(OC_2H_5)O_2$ (XII).

5 g Diketobromid werden mit 15 ccm absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr 3—4 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich ein Teil des entstandenen Äthers ab, der Rest wird durch Wasser gefällt, das Ausgeschiedene abgesaugt, kalt in Alkohol gelöst und durch allmählichen Zusatz von Wasser zum Auskrystallisieren gebracht (Ausbeute 3 g). Aus der wäßrig alkoholischen Lösung konnte mit Äther 1 g Oxyderivat ausgezogen werden.

Der *Äthyläther* bildet glänzende, schwach gelbstichige Nadeln vom Schmelzp. 111—112°, in Methyl- und Äthylalkohol ist er leicht löslich, gegen Alkali und gegen o-Phenylendiamin verhält er sich wie der Methyläther. Beim Erhitzen mit verdünntem Alkohol tritt Verseifung ein.

0,1530 g Subst.: 0,1257 g CO_2, 0,0220 g H_2O. — 0,1494 g Subst.: 0,2241 g AgBr.

$C_8H_5Br_3O_3$	Ber. C 22,30	H 1,34	Br 63,63
	Gef. „ 22,41	„ 1,61	„ 63,83.

Digitized by Google

Spaltung der Disulfide. Synthese von Triazolen;

von *Emil Fromm, Lili Brück, Roland Runkel* und *Erich Mayer.*

(Eingelaufen am 23. Februar 1924.)

Die Arbeiten von Arndt[1]), Milde und Mitarbeitern einerseits, Fromm[2]), Kayser, Briegleb und Föhrenbach andererseits, sind voriges Jahr kurz nacheinander erschienen und beschäftigen sich zum Teil mit denselben Stoffen, ohne daß die eine Partei von den Arbeiten der anderen wußte. Erfreulicherweise stimmen die Angaben beider Gruppen im wesentlichen überein. Die Aufklärung der wenigen Unstimmigkeiten, welche siche bei der Durchsicht der Arbeiten ergaben, hat Herr Arndt freundlichst uns überlassen. Dabei hat sich, abgesehen von einigen unwesentlichen Schmelzpunktsverbesserungen, ein nicht unwichtiges neues Gesetz ergeben, durch welches die Zahl der verschiedenen Arten von Disulfiden um eine neue Art erhöht worden ist, wie im folgenden gezeigt werden wird:

Konzentriertes Hydrazinhydrat spaltet Aryldithiobiurete nach folgender Gleichung in Arylsulfoharnstoffe und Thiosemicarbazid:

$$RNH.CS.NH.CS.NH_2 + H_2N.NH = RNHCSNH_2 + H_2N.NH.CS.NH_2.$$

Verdünntes Hydrazinhydrat spaltet aus Aryldithiobiureten zunächst nur Schwefelwasserstoff ab, wobei die unbeständigen Verbindungen I und II entstehen.

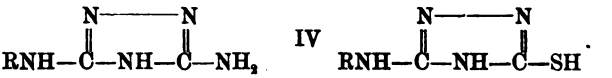
I $RN{=}C(SH)(NH.NH_2)-NH-C{=}NH$ II $RN{=}C(NH.NH_2)-NH-C(S){=}NH$.

Es ist bisher nur in einem einzigen Fall mit Sicherheit gelungen, eine Verbindung der Formel I zu isolieren, denn beide Arten von Stoffen spalten gleich nach ihrer Entstehung

[1]) B. **55**, 341 (1922); **55**, 12 (1922); **54**, 2089 (1921).
[2]) A. **426**, 313 (1922).

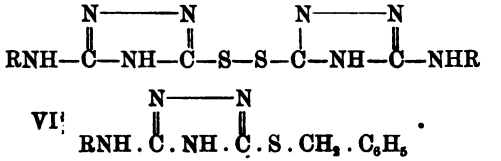
Digitized by Google

Schwefelwasserstoff oder Ammoniak ab und gehen in die Triazole III und IV über



Zur Darstellung dieser Verbindungen kann man statt der Aryldithiobiurete auch deren Oxydationsprodukte, die Thiurete, verwenden. In diesem Fall wird in der ersten Phase der Reaktion statt Schwefelwasserstoff elementarer Schwefel abgespalten.

Die sauren Endprodukte der Reaktionen sind an die basischen oder an Hydrazin salzartig gebunden. Durch verdünnte Salzsäure können die sauren Bestandteile gefällt und die Chlorhydrate der Basen in Lösung gebracht werden. Das saure Produkt, welches nur aus II. entstehen kann, ist immer das Hauptprodukt der Reaktion und entspricht der Formel IV des *3-Arylamino-5-thio-1,2,4-triazols.* Es läßt sich zu einem Disulfid V. oxydieren und zu einer Benzylverbindung VI. alkylieren.



Die Iminogruppen können durch Benzoylchlorid nachgewiesen werden.

Das basische Endprodukt, welches aus I und II durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff entsteht, hat die Formel III des *3-Arylamino-5-amino-1,2,4-triazols.* Für eine freie Aminogruppe sprechen die basischen Eigenschaften und die Entstehung einer Benzalverbindung mit Benzaldehyd. Bei radikaler Einwirkung von Benzoylchlorid entsteht ein Tetrabenzoat, so daß sämtliche ersetzbaren Wasserstoffatome tatsächlich ersetzt werden können.

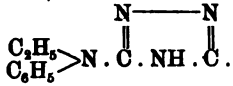
Aus Phenylthiuret (Kayser) und Phenyldithiobiuret (Arndt) entstehen dieselben sauren und basischen Endprodukte, obwohl Kayser[1]) den Schmelzpunkt des basischen Endproduktes zu

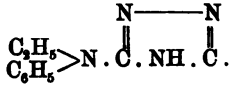
[1]) A. **426**, 330 (1922).

Digitized by Google

77° und Arndt[1]) zu 157° angibt. Es hat sich gezeigt, daß der Schmelzpunkt sowohl des nach der Vorschrift von Kayser, als auch des nach Arndt hergestellten Stoffes bei ausgiebiger Reinigung bis auf 163° erhöht wird und daß die beiden Stoffe im Mischschmelzpunkt keine Erniedrigung geben.

In allen bisher besprochenen Fällen ist RN in den Aryldithiobiureten der Rest eines primären Amins. Tritt an dessen Stelle jedoch der Rest eines sekundären Amins, so kommt bei der Einwirkung von Hydrazin noch eine neue Spaltungsart zu den früheren dazu. Es tritt nämlich außer der Abspaltung von H_2S und NH_3 auch noch eine Abspaltung des sekundären Amins ein. So führt Äthylphenyldithiobiuret nicht nur zu den erwarteten Stoffen VII und VIII, sondern es entsteht auch unter Abspaltung von Äthylanilin, das von Fromm[2]), Briegleb und Föhrenbach und Arndt[3]) hergestellte Thio-triazol IX (Iminothio-urazol)

VII 

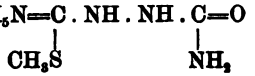
VIII 

IX 

Bei der Oxydation von Arylamino-thio-triazolen (IV) entstehen Disulfide (V) mit benachbarten Doppelbindungen. Fromm und Kayser haben angenommen, daß auch diese Disulfide sich wie andere solche mit benachbarten Doppelbindungen hydrolytisch unter Abspaltung von Schwefel nach der folgenden Gleichung zerlegen lassen:

$$RS.SR + H_2O = RSH + ROH + S.$$

Dieser Gleichung entsprechend wurde auch RSH, d. i. Triazol IV isoliert und nebenbei ein Stoff, der für das Oxy-anilino-triazol der obigen Gleichung gehalten wurde und auch entsprechende Analysenwerte gab. Dieser Stoff war jedoch nicht rein und ganz bestimmt nicht das *Oxy-anilino-triazol*, als welcher er angesprochen wurde, denn das von Arndt[4]) aus

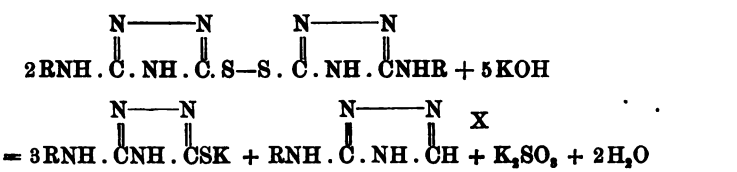


[1]) B. **55**, 16 (1922).
[2]) A. **426**, 338 (1922).
[3]) B. **54**, 2089 (1921).
[4]) B. **55**, 351 (1922).

Digitized by Google

durch Abspaltung von Mercaptan entstandene *Anilino-urazol* hat ganz andere physikalische und chemische Eigenschaften. Das Urazol von Arndt ist saurer Natur, was wesentlich besser mit seiner Formel übereinstimmt, als die Tatsache, daß das von Fromm und Kayser isolierte Spaltungsprodukt basisch ist.

Die Spaltung der Triazol-disulfide (V) durch Alkalien wurde daher aufs neue vorgenommen, wobei sich zunächst ergeben hat, daß, wie bereits Fromm und Kayser mitgeteilt haben, das Hauptprodukt der Spaltung das *Thio-anilino-triazol* (IV) ist. Das zweite Produkt der Spaltung ist allerdings, wie Fromm und Kayser beobachtet haben, basischer Natur, jedoch nicht das oben genannte *Oxy-anilino-triazol* (*Anilinourazol*), sondern das in folgender Gleichung angegebene *Arylamino-triazol* X:



Das dritte Spaltungsprodukt ist endlich nicht elementarer Schwefel, sondern Schwefeldioxyd, bzw. K_2SO_3.

Bei näherer Betrachtung ergibt sich, daß diese Art der hydrolytischen Spaltung von Disulfiden keineswegs vereinzelt ist; abgesehen davon, daß im folgenden experimentellen Teil mehrere solche Spaltungen von Triazol-disulfiden beschrieben werden können, liegen schon ähnliche Beobachtungen von Fromm und Baumhauer[1]) am *1-Phenyl-3,5-dithio-1,2,4-triazol-disulfid* und von Fromm und Nerz[2]) an den *Disulfiden* des *4-Phenyl-3-anilino-5-thio-triazols* und des *5-Thio-3-anilino-thiobiazols* vor. Wahrscheinlich zerfällt auch das Amino-dithio-urazol-disulfid von Arndt[3]) in dieser Richtung.

Da nun Schiller und Otto[4]) beobachtet haben, daß das Phenyldisulfid bei der hydrolytischen Spaltung durch Alkalien nach der Gleichung:

$$2C_6H_5S.SC_6H_5 + 4KOH = 3C_6H_5SK + C_6H_5SO_2K + 2H_2O$$

---

[1]) A. **361**, 342 (1908).
[2]) B. **56**, 815 (1923).
[3]) A. **433**, 14, 17 (1923).
[4]) B. **9**, 1637 (1876).

Digitized by Google

in Benzolsulfinsäure und Phenylmercaptan zerfällt, so könnte es scheinen, als ob sich die Disulfide der Triazole und Thiobiazole bei der Spaltung grundsätzlich anders verhalten, als die Disulfide der aromatischen Verbindungen. Dies dürfte jedoch kaum so sein, denn nach Fromm und Wittmann[1]) zerfällt das *4,4-Dinitrodiphenyldisulfid* zwar bei der Alkalispaltung in *Nitrophenylmercaptan* und *Nitrobenzolsulfinsäure*:

$$2\,NO\,.\,C_6H_4S\,.\,SC_6H_4NO_2 + 4\,KOH$$
$$= 3\,NO_2C_6H_4SK + NO_2C_6H_4SO_2K + 2\,H_2O;$$

es ist aber nur schwer gelungen, den letzten Stoff nachzuweisen, da er schon bei der Spaltung weiter in Nitrobenzol und Schwefeldioxyd

$$NO_2C_6H_4SO_2K + KOH = NO_2C_6H_5 + K_2SO_3$$

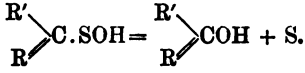
zerfallen ist.

Versucht man nun, nach diesen neuen Beobachtungen sich ein Bild von der hydrolytischen Spaltung der Disulfide durch Alkalien überhaupt zu machen, so kommt man bis jetzt zu dem Schluß, daß *alle* Disulfide nach folgender Gleichung zerfallen:

$$RS—SR + H_2O = RSH + RSOH\,.$$

In allen Fällen entstehen also als Reduktionsprodukte der Disulfide die Mercaptane und außer ihnen die unbeständigen hypothetischen Verbindungen RSOH.

Nur dann, wenn die den Schwefelatomen benachbarten Elemente Doppelbindungen in offener Kette oder *unbeständigen* Ringen tragen, wird das hypothetische RSOH unter *Abspaltung* von elementarem *Schwefel* zerlegt:



In allen anderen bisher beobachteten Fällen zerfällt das RSOH unter *Abgabe von Sauerstoff*, welcher irgendeines der bei der Reaktion anwesenden Produkte oxydiert.

Das einzige in dieser Richtung studierte Disulfid mit benachbarten *einfachen* Bindungen ist das Benzyldisulfid, bei dessen Spaltung nach Price und Twiss[2]), sowie Fromm und Forster[3]) Benzylmercaptan als Reduktionsprodukt und Benzoe-

[1]) B. **41**, 2266 (1908).
[2]) Am. Soc. **97**, 1175 (1910).
[3]) A. **394**, 338 (1912).

Digitized by Google

säure, Benzaldehydbenzylmercaptal, Thiolbenzoesäure und Dithiobenzoesäure als Oxydationsprodukte entstehen.

Das einzige in dieser Richtung studierte Disulfid mit benachbarten *dreifachen* Bindungen ist das sogenannte „freie Rhodan" von Söderbäck[1]), bei dessen Spaltung aus dem hypothetischen N≡C—SOH als Reduktionsprodukt Rhodanwasserstoffsäure und als Oxydationsprodukt vielleicht die *Cyansulfosäure* entsteht:

$$3\,N{\equiv}CSOH \longrightarrow N{\equiv}CSH + N{\equiv}C.SO_3H.$$

Letzteres ist unbeständig und zerfällt sofort in Cyanwasserstoff und Schwefelsäure, folglich lautet die Gleichung, die der Endreaktion entspricht, wie folgt:

$$3\,N{\equiv}CSOH = 2\,N{:}CSH + N{:}CH + SO_3.$$

Die Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen in beständigen Ringen werden wahrscheinlich alle so gespalten wie das Phenyldisulfid (vgl. Schiller und Otto[2]). Das Spaltungsprodukt ArSOH zerfällt in diesen Fällen nach

$$2\,ArSOH = ArSH + ArSO_2H.$$

Sulfinsäuren bekommt man jedoch nicht immer, denn sie sind augenscheinlich gegen Alkali mehr oder minder unbeständig und werden nur in denjenigen Fällen isolierbar sein, in denen sie von kochendem, verdünntem Alkali nicht angegriffen werden. Dies letztere ist der Fall bei der Benzol- und Toluolsulfinsäure, nur zum Teil bei der Nitrobenzolsulfinsäure und augenscheinlich gar nicht mehr bei den Sulfinsäuren der stickstoff- und schwefelhaltigen Ringe. So zerfallen diese durchweg nach der Gleichung:

$$2\,ArSOH = ArSH + ArH + SO_2.$$

Einwirkung von Hydrazin auf Phenyldithiobiuret oder Phenylthiuret und p-Tolyldithiobiuret (*Lili Brück*).

5-Thio-3-anilino-1,2,4-triazol IV (*Anilino-thio-urazol*) erweist sich, dargestellt nach Arndt[3]) und nach Fromm und Kayser[4]) als identisch. Ein Mischschmelzunkt beider Stoffe ergibt keine Erniedrigung.

[1]) A. **419**, 293 (1919).
[2]) B. **9**, 1637 (1876).
[3]) B. **55**, 14—17 (1922).
[4]) A. **426**, 326—332 (1922).

Digitized by Google

5-Amino-3-anilino-1,2,4-triazol (Anilino-imino-urazol) III.

Aus den Filtraten des vorigen Stoffes durch Fällen mit Ammoniak gewonnen. Weiße Blättchen aus Wasser. Schmelzp. 163°. Ein Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression.

0,0907 g Subst.: 0,1818 g CO_2, 0,0460 g H_2O. — 0,0419 g Subst.: 14,2 ccm N (14°, 752 mm).

$C_8H_9N_5$	Ber. C 54,83	H 5,18	N 39,99
	Gef. „ 54,70	„ 5,68	„ 39,89.

5-Benzalamino-3-anilino-1,2,4-triazol.

Wird aus dem vorigen Stoff durch $^1/_4$stündiges Kochen mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung hergestellt. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 225°.

0,0988 g Subst.: 0,2467 g CO_2, 0,0462 g H_2O. — 0,0893 g Subst.: 21,2 ccm N (24°, 748 mm).

$C_{15}H_{13}N_5$	Ber. C 68,41	H 4,98	N 26,61
	Gef. „ 68,12	„ 5,23	„ 26,85.

Amino-anilino-triazol-tetrabenzoat.

Aus dem Triazol durch Kochen mit der vierfachen Menge Benzoylchlorid und Nachwaschen mit verdünnter Natronlauge und Wasser. Rohprodukt, gelblich weiße Flocken. Schmelzp. 126°, aus Alkohol Schmelzp. 118—120°.

0,1185 g Subst.: 0,3146 g CO_2, 0,0513 g H_2O.

$C_{36}H_{25}O_4N_5$	Ber. C 73,07	H 4,26
	Gef. „ 72,43	„ 4,84.

Der (Aminoguanido)-phenylthioharnstoff I nach Kayser wurde trotz vielfacher Versuche nicht wieder erhalten.

Thio-anilino-triazol-disulfid V.

Entsteht nach Kayser aus Thio-anilino-triazol beim Kochen mit Ferrichlorid und etwas Salzsäure.

3-Anilino-1,2,4-triazol X.

Wird das Disulfid mit 25-proc. Natronlauge 10 Minuten lang gekocht, wenn nötig filtriert, und mit Salzsäure angesäuert, so fällt als Hauptmenge Thioanilino-triazol aus und Schwefeldioxyd entweicht. Das Filtrat wird weitgehend eingedampft und mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat versetzt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt, der leicht verharzt. Schmelzp. 180° nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Wasser.

Digitized by Google

0,1263 g Subst.: 0,2768 g CO_2, 0,0583 g H_2O. — 0,0562 g Subst.: 17,5 ccm N (23°, 742 mm).

$C_8H_8N_4$	Ber. C 59,97	H 5,04	N 34,99
	Gef. „ 59,79	„ 5,17	„ 35,06.

Anilino-triazol-dibenzoat.

Aus der vorgehenden Verbindung durch Benzoylieren nach Schotten-Baumann. Weiße Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 111—112°.

0,1168 g Subst.: 0,3043 g CO_2, 0,0510 g H_2O.

$C_{22}H_{16}O_2N_4$	Ber. C 71,71	H 4,38
	Gef. „ 71,08	„ 4,88.

3,5-p-Toluidino-thio-1,2,4-triazol IV.

Wurde wie oben aus p-Tolyldithiobiuret und Hydrazinhydrat in wäßriger Lösung hergestellt. Weiße Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 271°.

0,0914 g Subst.: 0,1744 g CO_2, 0,0437 g H_2O. — 0,0501 g Subst.: 12,2 ccm N (27°, 750 mm). — 0,0695 g Subst.: 0,0786 g $BaSO_4$.

$C_9H_{10}N_4S$	Ber. C 52,39	H 4,89	N 27,17	S 15,55
	Gef. „ 5206	„ 5,35	„ 27,34	„ 15,58.

3,5-p-Toluidino-thio-triazol-dibenzoat.

Aus dem vorigen Stoff nach Schotten-Baumann. Gelbweiße Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 129°.

0,0544 g Subst.: 0,1332 g CO_2, 0,0254 g H_2O. — 0,0422 g Subst.: 4,8 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{23}H_{18}SO_2N_4$	Ber. C 66,64	H 4,38	N 13,52
	Gef. „ 66,80	„ 4,81	„ 13,23.

3,5-p-Toluidino-thio-benzyl-triazol VI.

Entsteht aus dem p-Toluidinothiotriazol mit Benzylchlorid und Natronlauge. Weiße Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 182°.

0,0921 g Subst.: 0,2196 g CO_2, 0,0458 g H_2O. — 0,0609 g Subst.: 10,1 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{16}H_{16}N_4S$	Ber. C 64,83	H 5,44	N 18,91
	Gef. „ 65,05	„ 5,57	„ 19,20.

3,5-p-Toluidino-thiobenzyl-triazol-benzoat.

Aus dem vorigen mit Benzoylchlorid und NaOH. Gelblichweiße Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 133°.

Digitized by Google

0,0418 g Subst.: 0,1059 g CO_2, 0,0198 g H_2O. — 0,0434 g Subst.: 5,6 ccm N (28°, 751 mm).

$C_{28}H_{20}SON_4$	Ber. C 68,97	H 5,04	N 13,99
	Gef. „ 69,11	„ 5,30	„ 14,45.

3,5-p-Toluidino-amino-1,2,4-triazol III.

Wird aus dem Filtrat des Thio-p-toluidino-triazols durch Fällen mit Ammoniak gewonnen und ist erst durch häufiges Umkrystallisieren aus Wasser von geringen schwefelhaltigen Verunreinigungen zu befreien. Nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator Schmelzp. 178—180°.

0,0978 g Subst.: 0,2042 g CO_2, 0,0526 g H_2O. — 0,0551 g Subst.: 17,7 ccm N (23°, 751 mm).

$C_9H_{11}N_5$	Ber. C 57,11	H 5,86	N 37,03
	Gef. „ 56,96	„ 6,01	„ 36,61.

3,5-p-Toluidino-benzalamino-triazol.

Aus dem vorigen Stoff mit Benzaldehyd wie oben. Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 219°.

0,0527 g Subst.: 11,5 ccm N (19°, 747 mm).

$C_{16}H_{15}N_5$	Ber. N 25,27	Gef. N 25,08.

3,5-p-Toluidino-thio-triazoldisulfid V.

Entsteht wie oben bei Oxydation mit $FeCl_3$. Helles, gelbes Pulver aus Alkohol. Schmelzp. 229°.

0,0601 g Subst.: 14,0 ccm N (16°, 748 mm). — 0,0500 g Subst.: 0,0584 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{18}N_8S_2$	Ber. N 27,31	S 15,62
	Gef. „ 27,08	„ 16,04.

3-p-Toluidino-1,2,4-triazol X.

Wird ebenso wie das Anilinotriazol durch Spaltung des Disulfids mit 25-proc. Natronlauge gewonnen. Beim Ansäuern entweicht Schwefeldioxyd und das Thiotoluidinotriazol fällt aus. Das Filtrat davon wird fast vollständig auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand durch Auskochen mit Alkohol vom Kochsalz befreit und aus dem Alkoholfiltrat durch Versetzen mit Ammoniak die Base in Freiheit gesetzt. Schmelzp. 199° aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle.

0,0725 g Subst.: 0,1640 g CO_2, 0,0386 g H_2O. — 0,0545 g Subst.: 15,4 ccm N (23°, 752 mm).

$C_9H_{10}N_4$	Ber. C 62,03	H 5,79	N 32,18
	Gef. „ 61,71	„ 5,96	„ 32,24.

Digitized by Google

p-Toluidino-triazol-benzoat.

Die vom Thiotoluidinotriazol befreite Lösung des gespaltenen Disulfids wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und nach Schotten-Baumann benzoyliert. Gelblichweiße Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 172°.

0,0581 g Subst.: 10,7 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{16}H_{14}ON_4$ Ber. N 20,14 Gef. N 20,89.

Einwirkung von Hydrazin auf o-Tolyldithiobiuret, o-Tolylthiuret und o-Anisyldithiobiuret.

(*Roland Runkel.*)

o-Tolylharnstoffcyanid, $CH_3C_6H_4NHCONHCN$

entsteht in sehr geringen Mengen aus o-Tolyldithiobiuret beim Kochen mit Bleioxyd und starker Natronlauge unter Abspaltung von Schwefelblei. Leicht löslich in Natronlauge und Alkohol, wenig löslich in verdünnten Säuren. Schmelzp. 65—68°.

0,2775 g Subst.: 0,6252 g CO_2, 0,1762 g H_2O. — 0,2225 g Subst.: 42,8 ccm N (14°, 736 mm).

$C_9H_9ON_3$ Ber. C 61,7 H 5,1 N 24,0
Gef. „ 61,45 „ 7,1 „ 21,8.

3,5-o-Toluidino-thio-1,2,4-triazol IV

wurde wie oben aus o-Tolyldithiobiuret und Hydrazinhydrat in wäßriger Lösung gewonnen. Weiße Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 263°.

0,1203 g Subst.: 0,2333 g CO_2, 0,0656 g H_2O. — 0,1705 g Subst.: 42,2 ccm N (21°, 744 mm). — 0,1171 g Subst.: 0,1345 g $BaSO_4$.

$C_9H_{10}N_4S$ Ber. C 52,42 H 4,85 N 27,13 S 15,53
Gef. „ 52,89 „ 6,10 „ 27,48 „ 15,78.

3,5-o-Toluidino-thio-triazol-dibenzoat,

aus dem vorigen Stoff mit Benzoylchlorid und Natronlauge. Schmelzpunkt 133°, nach fünfmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol.

0,1108 g Subst.: 0,2688 g CO_2, 0,0430 g H_2O. — 0,1116 g Subst.: 13,7 ccm N (13°, 723 mm). — 0,0848 g Subst.: 0,0528 g $BaSO_4$.

$C_{23}H_{18}O_2N_4S$ Ber. C 66,66 H 4,35 N 13,53 S 7,73
Gef. „ 66,16 „ 4,34 „ 13,73 „ 8,55.

3,5-o-Toluidino-thiobenzyl-triazol VI.

Wie oben. Weißer Stoff aus Alkohol. Schmelzp. 161°.

0,0815 g Subst.: 13,3 ccm N (14°, 740 mm).

$C_{16}H_{16}N_4S$ Ber. N 18,89 Gef. N 18,60.

Digitized by Google

3,5-Thiobenzyl-o-toluidino-triazol-dibenzoat

aus dem vorigen Stoff nach Schotten-Baumann. Gelblichweiße Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 125°.

0,0978 g Subst.: 10,2 ccm N (16°, 731 mm). — 0,0636 g Subst.: 0,0810 g $BaSO_4$.

$C_{30}H_{24}O_2N_4S$	Ber. S 11,11	S 6,36
	Gef. „ 11,63	„ 6,69.

3,5-Amino-o-toluidino-1,2,4-triazol-chlorhydrat

entsteht beim Eindampfen des salzsauren Filtrates des Thio-o-toluidino-triazols. Weiße Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 187°.

0,1217 g Subst.: 0,2162 g CO_2, 0,0654 g H_2O. — 0,1035 g Subst.: 0,0703 g AgCl. — 0,0686 g Subst.: 19,8 ccm N (22°, 740 mm).

$C_9H_{12}N_5Cl$	Ber. C 47,85	H 5,32	N 31,03	Cl 15,76
	Gef. „ 48,45	„ 6,01	„ 31,66	„ 16,82.

3,5-Amino-o-toluidino-1,2,4-triazol III

wird aus dem salzsaurem Salz durch Ammoncarbonat in Freiheit gesetzt. Schmelzp. 165°, nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Wasser. Verharzt sehr leicht.

0,1229 g Subst.: 0,2590 g CO_2, 0,0829 g H_2O. — 0,0971 g Subst.: 32,7 ccm N (15°, 715 mm).

$C_9H_{11}N_5$	Ber. C 57,14	H 5,82	N 37,02
	Gef. „ 57,48	„ 7,55	„ 36,87.

3,5-Amino-o-toluidino-triazol-benzoat

entsteht beim Benzoylieren des vorigen Stoffs nach Schotten-Baumann. Gelblichweiße Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 220°.

0,2112 g Subst.: 0,5085 g CO_2, 0,0896 g H_2O. — 4,241 mg Subst.: 0,857 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{16}H_{15}N_5O$	Ber. C 65,51	H 5,12	N 23,88
	Gef. „ 65,66	„ 4,75	„ 23,22.

o-Tolyl-thio-harnstoff

fiel bei einem Versuch aus dem Filtrat des Thio-o-toluidinotriazols in derben Krystallen aus. Schmelzp. 158° aus Alkohol.

0,1070 g Subst.: 0,2272 g CO_2, 0,0626 g H_2O. — 0,0923 g Subst.: 13,6 ccm N (12°, 727,5 mm). — 0,0707 g Subst.: 0,1023 g $BaSO_4$.

$C_8H_{10}N_2S$	Ber. C 57,88	H 6,03	N 16,87	S 19,28
	Gef. „ 57,91	„ 6,54	„ 16,66	„ 19,88.

Digitized by Google

o-Tolylthiuret-chlorhydrat

gibt bei der Kondensation mit der dreifachen Menge Hydrazinhydrat nach der Vorschrift von Kayser dieselben Endprodukte wie das o-Tolyldithiobiuret. Sowohl das o-Toluidinothiotriazol als auch das o-Toluidino-aminotriazol-chlorhydrat konnten durch Mischschmelzpunkte mit den früher gewonnenen Stoffen identifiziert werden.

o-Toluidino-thio-triazol-disulfid V

wird durch Oxydation des Thiotriazols beim allmählichen Hinzufügen von 2 Äquiv. Jod in die möglichst konz. alkoholische Lösung gewonnen. Hellgelbes Pulver aus Alkohol. Schmelzp. 277°.

0,2394 g Subst.: 0,2670 g $BaSO_4$. — 2,191 mg Subst.: 0,534 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{18}H_{18}N_8S_2$	Ber. N 27,32	S 15,61
	Gef. „ 27,76	„ 15,32.

o-Toluidino-triazol X

entsteht analog der Vorschrift für Anilinotriazol bei der Spaltung des Disulfids mit starker Natronlauge. Beim Ansäuern des Reaktionsproduktes fällt Thio-o-toluidino-triazol aus und Schwefeldioxyd entweicht. Aus dem Filtrat wird die Base durch Ammoniak gefällt, konnte aber infolge Verharzung nicht ganz analysenrein gewonnen werden.

o-Anisyl-dithiobiuret.

1 Mol fein zerriebene Persulfocyansäure wird mit 1,1 Mol frisch destillierten o-Anisidins in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad erhitzt, bis die Reaktion in $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden beendet ist. Dann wird mit etwas Alkohol versetzt, vom überschüssigen Anisidin abgepreßt und das Anisyldithiobiuret durch Lösen in NaOH und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt. Schmelzpunkt 148° aus Alkohol.

0,1472 g Subst.: 21,8 ccm N (21°, 751 mm).

$C_9H_{11}ON_3S_2$	Ber. N 17,43	Gef. N 16,98.

Jodwasserstoffsaures o-Anisylthiuret.

In Alkohol gelöstes o-Anisyldithiobiuret wird so lange mit Jod versetzt, bis die Braunfärbung nicht mehr verschwindet. Beim Erkalten scheidet sich ein gelber Stoff aus. Schmelzp. 200° aus Alkohol.

0,2131 g Subst.: 20,51 ccm N (20°, 750 mm).

$C_9H_{10}ON_3S_2J$	Ber. N 11,44	Gef. N 11,07.

Digitized by Google

o-Anisyl-ψ-benzyl-thio-harnstoff-cyanid.

In Natronlauge gelöstes Anisyldithiobiuret wird mit einem Überschuß von Benzylchlorid und wenig Alkohol $^1/_4$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Beim Versetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser fällt ein Öl aus, das beim Erkalten fest wird. Schmelzp. 130° aus Alkohol.

0,2461 g Subst.: 0,1976 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{15}ON_3S$ Ber. S 10,74 Gef. S 11,03.

3,5-o-Anisidino-thio-1,2,4-triazol IV

entsteht aus o-Anisyldithiobiuret und Hydrazin wie oben als Hauptprodukt. Weiße Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 280°.

0,2984 g Subst.: 65,5 ccm N (22°, 746 mm).

$C_9H_{10}ON_4S$ Ber. N 25,23 Gef. N 24,93.

3,5-o-Anisidino-thiobenzyl-triazol VI.

Wie oben. Schmelzp. 108° aus Alkohol.

0,1873 g Subst.: 29,65 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{16}H_{16}ON_4S$ Ber. N 17,95 Gef. N 18,07.

3,5-o-Anisidino-thio-triazol-1,4-dibenzoat

Wie oben nach Schotten-Baumann. Gelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 138°.

0,2226 g Subst.: 25,2 ccm N (21°, 744 mm).

$C_{23}H_{18}O_3N_4S$ Ber. N 13,02 Gef. N 12,87.

(Amino-guanido)-o-anisyl-thioharnstoff-chlorhydrat.

Wird das Filtrat des Thio-anisidino-triazols auf die Hälfte eingedampft, so fällt beim Erkalten ein schwefelhaltiger Stoff aus. Weiße Krystalle aus Wasser. Schmelzp. 178—180°.

0,2473 g Subst.: 0,3525 g CO_2, 0,1191 g H_2O. — 0,2388 g Subst.: 51,4 ccm N (21°, 751 mm). — 0,1946 g Subst.: 0,1673 g $BaSO_4$. — 0,1634 g Subst.: 0,0807 g AgCl.

$C_9H_{14}N_5OSCl$

Ber. C 39,27	H 5,09	N 25,45	S 11,64	Cl 12,73
Gef. „ 38,87	„ 5,39	„ 24,70	„ 11,81	„ 12,21.

(Amino-guanido)-o-anisyl-thioharnstoff I.

(Dargestellt von *L. Brück*)

wird aus dem Chlorhydrat durch Ammoniak oder Ammoniumcarbonat in Freiheit gesetzt. Weiße Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 134—135°.

Digitized by Google

0,0521 g Subst.: 13,1 ccm N (28°, 757 mm). — 0,0681 g Subst. 0,0617 g $BaSO_4$.

$C_9H_{13}ON_5S$	Ber. N	29,28	S	13,40
	Gef. „	28,90	„	13,71.

Beim Kochen mit Natronlauge wird aus diesem Stoff Ammoniak *nicht* abgespalten, daher fällt beim Ansäuern auch kein Thio-anisidino-triazol aus, wohl aber läßt sich Schwefelwasserstoff nachweisen. Dies spricht dafür, daß diesem Stoff die oben angegebene Formel I zukommt und nicht die des Isomeren II.

(Benzal-amino-guanido)-o-anisyl-thioharnstoff

entsteht aus dem vorigen Stoff beim Kochen mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung. Gelblichweiße Schuppen aus Alkohol.

3,762 mg Subst.: 0,687 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{16}H_{17}ON_5S$	Ber. N 21,41	Gef. N 20,79.

Einwirkung von Hydrazin auf Äthyl-phenyl-dithiobiuret und Phenetyl-dithio-biuret.

(*Erich Mayer.*)

as. Äthyl-phenyl-sulfoharnstoff

wird aus Äthyl-phenyl-dithiobiuret bei einstündigem Erwärmen mit 2 Äquivalenten konz. Hydrazinhydrat hergestellt. Es bilden sich zwei flüssige Schichten, von denen die eine beim Abkühlen erstarrt. Weiße Nadeln aus Wasser und verdünntem Alkohol. Schmelzp. 113° wie nach Gebhard.[1])

0,1377 g Subst.: 0,3024 g CO_2, 0,0914 g H_2O. — 0,1428 g Subst.: 20,4 ccm N (23°, 741 mm). — 0,1136 g Subst.: 0,1466 g $BaSO_4$.

$C_9H_{12}N_2S$	Ber. C	60,0	H	6,6	N 15,5	S 17,7
	Gef. „	59,91	„	7,2	„ 15,62	„ 17,72

Durch Kochen mit Bleioxyd-natron entsteht daraus das gleichfalls schon bekannte *Cyanäthylanilin*[2]), ein Öl vom Siedep. 270°.

Thio-semicarbazid.[3])

Aus der hydrazinhaltigen Lösung, welche von der erstarrten Schicht abgegossen wird, fällt beim Verdünnen mit Wasser ein gelblichweißer Stoff aus. Schmelzp. 181° aus Wasser.

---

[1]) B. 17, 2094 (1884). [2]) A. 90, 94 (1854).
[3]) B. 28, 948 (1895).

Digitized by Google

0,1324 g Subst.: 55,0 ccm N (19,7°, 739 mm).

$C_4H_5N_3S$ Ber. N 46,1 Gef. N 45,98.

Durch Schütteln mit Benzaldehyd in salzsaurer Lösung entsteht daraus das Thiosemicarbazon[1]) vom Schmelzp. 160°.

Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Äthylphenyldithiobiuret in 10-proc. alkoholischer Lösung zeigt außer Schwefelwasserstoff- und Ammoniakentwicklung auch noch Abspaltung eines Öls, das durch Wasserdampf aus dem Reaktionsgemisch entfernt und durch seinen Siedepunkt von 204° und den Schmelzp. 60° seiner Benzoylverbindung als *Äthylanilin* charakterisiert wird. Beim Erkalten scheidet sich aus der wäßrigen Rückstandslösung ein weißer Niederschlag aus, der in 3 Bestandteile zerlegt werden kann. Beim Erwärmen des Niederschlags mit verdünnter Salzsäure geht das Äthylanilino-aminotriazol in Lösung, mit verdünnter Natronlauge aus dem Rückstand das Äthylanilino-trio-triazol; ungelöst bleibt der Äthylphenylsulfoharnstoff. Schmelzp. 113° aus Alkohol. Das Filtrat des gesamten weißen Niederschlags enthält das 3,5-Amino-thiotriazol.

3,5-Äthylanilino-amino-1,2,4-triazol VIII

fällt aus der salzsauren Lösung mit Ammoniumcarbonat aus. Weiße Blättchen aus Wasser oder Alkohol. Schmelzp. 198°.

0,1398 g Subst.: 0,3034 g CO_2, 0,0808 g H_2O. — 0,0882 g Subst.: 28,1 ccm N (24°, 734 mm).

$C_{10}H_{12}N_5$	Ber. C 59,1	H 6,4	N 34,5
	Gef. „ 59,2	„ 6,6	„ 34,3.

3,5-Äthylanilino-amino-triazol-benzoat

aus dem vorigen Stoff durch Benzoylieren nach Schotten-Baumann. Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 188,5°.

0,0552 g Subst.: 11,2 ccm N (23°, 749 mm).

$C_{17}H_{17}ON_5$ Ber. N 22,7 Gef. N 22,45.

3,5-Äthylanilino-amino-triazol-acetat

aus dem Äthylanilinoaminotriazol beim Erwärmen mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid und vorsichtigem Neutralisieren mit Soda. Weiße Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 157°.

---

[1]) B. **35**, 2603 (1902).

Digitized by Google

0,0974 g Subst.: 24,6 ccm N (17°, 744 mm).

$C_{12}H_{15}ON_5$ Ber. N 28,57 Gef. N 28,56.

Beim Diazotieren des Äthylanilinoaminotriazols in salzsaurer Lösung und Kuppeln mit β-Naphthol entsteht ein roter Farbstoff.

3,5-Äthylanilino-thio-1,2,4-triazol VII

wird beim Ansäuern seiner Lösung in Natronlauge zurückerhalten. Weiße Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 227°.

0,0742 g Subst.: 0,1485 g CO_2, 0,0371 g H_2O. — 0,0620 g Subst.: 15,2 ccm N (30°, 745 mm). — 0,0816 g Subst.: 0,0839 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{12}N_4S$	Ber. C 54,53	H 5,5	N 25,46	S 14,5.
	Gef. „ 54,6	„ 5,59	„ 25,9	„ 14,1.

3,5-Äthylanilino-thio-1,2,4-triazol-1,4-dibenzoat

aus dem vorigen Stoff mit Benzoylchlorid und Natronlauge. Gelblichweiße Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 118°.

0,0524 g Subst.: 7,2 ccm N (19°, 751 mm).

$C_{24}H_{20}O_2N_4S$ Ber. N 13,2 Gef. N 13,38.

3,5-Äthylanilino-thiobenzyl-triazol

entsteht wie oben mit Benzylchlorid und NaOH. Verharzt leicht. Schmelzpunkt 94° aus Alkohol.

0,0620 g Subst.: 10,15 ccm N (20°, 735 mm).

$C_{17}H_{18}N_4S$ Ber. N 18,6 Gef. N 18,00.

3-Äthylanilino-5-thiobenzyl-triazol-1-benzoat

aus dem vorigen Stoff nach Schotten-Baumann. Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 65°.

0,0615 g Subst.: 7,5 ccm N (20°, 745 mm).

3,5-Amino-thio-1,2,4-triazol IX

fällt aus der Mutterlauge der beiden andern Triazole beim Ansäuern. Schmelzp. etwa 300° (aus Wasser).

0,0848 g Subst.: 0,0652 g CO_2, 0,0205 g H_2O. — 0,0604 g Subst.: 0,122 g $BaSO_4$. — 0,0584 g Subst.: 26,2 ccm N (24°, 740 mm).

$C_2H_4N_4S$	Ber. C 20,87	H 2,6	N 48,7	S 27,82
	Gef. „ 20,97	„ 2,7	„ 48,71	„ 27,74.

Digitized by Google

3,5-Aminothio-triazol-1,4-dibenzoat

entsteht aus dem vorigen Stoff beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge. Schmelzp. 178° aus Alkohol.

0,091 g Subst.: 14,0 ccm N (23°, 751 mm).

$C_{16}H_{12}O_2N_4S$ Ber. N 17,34 Gef. N 17,05.

3-Thio-5-benzoylamino-triazol-1-benzoat.

Das alkalische Filtrat des vorigen 1,4-Benzoates wurde angesäuert, aus dem dabei ausfallenden Niederschlag die Benzoesäure mit Äther ausgezogenen und der zurückbleibende weiße Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. über 260°.

0,0678 g Subst.: 10,2 ccm N (13°, 742 mm).

$C_{16}H_{12}O_2N_4S$ Ber. N 17,34 Gef. N 17,24.

Kocht man das Benzoat vom Schmelzp. 178° längere Zeit mit Benzoylchlorid, so entsteht ein weißer alkalilöslicher Stoff, der mit dem obigen Dibenzoat identisch ist. Ein Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression.

3,5-p-Phenetido-amido-1,2,4-triazol III.

Das Reaktionsprodukt aus p-Phenetyldithiobiuret und Hydrazin in 10-proc. alkoholischer Lösung ergibt nach dem Eindampfen des Alkohols einen gelblichweißen Rückstand, der durch Behandeln mit Salzsäure und Natronlauge weiter zerlegt werden kann. Der in der Überschrift genannte Stoff fällt aus der salzsauren Lösung mit Ammoncarbonat. Weißer Niederschlag aus Wasser oder Alkohol. Schmelzp. 191°.

0,0779 g Subst.: 0,156 g CO_2, 0,039 g H_2O. — 0,0694 g Subst.: 19,6 ccm N (19°, 753 mm).

$C_{10}H_{13}ON_5$	Ber. C 54,8	H 5,93	N 31,96
	Gef. „ 54,63	„ 5,6	„ 32,00.

3,5-Phenetido-amido-triazol-dibenzoat

aus dem vorigen Stoff durch Benzoylieren nach Schotten-Baumann. Gelber Niederschlag aus Alkohol. Schmelzp. 176°.

0,0882 g Subst.: 12,9 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{24}H_{21}O_3N_5$ Ber. N 16,39 Gef. N 16,3.

3,5-Phenetido-amido-triazol-diacetat.

Wie oben mit Essigsäureanhydrid. Weiße Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt 168°.

0,0736 g Subst.: 15,3 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{14}H_{17}O_3N_5$ Ber. N 23,1 Gef. N 23,16.

Digitized by Google

p-Äthoxyphenylsulfoharnstoff

wird aus dem in verdünnter HCl unlöslichen Rückstand von der Gewinnung des Aminotriazols durch Auskochen mit Wasser gewonnen. Schmelzp. 172° aus Wasser wie nach Berlinerblau.[1])

0,0929 g Subst.: 11,9 ccm N (20°, 740 ccm).

$C_9H_{12}ON_2S$ Ber. N 14,28 Gef. N 14,2.

3,5-p-Phenetido-thio-1,2,4-triazol IV.

Der in Wasser unlösliche Rückstand des Sulfoharnstoffes wird in Natronlauge gelöst, filtriert und mit Salzsäure wieder ausgefällt. Schmelzpunkt 268° aus Alkohol.

0,0858 g Subst.: 0,1604 g CO_2, 0,0425 g H_2O. — 0,0770 g Subst.: 16,3 ccm N (18°, 741 mm). — 0,0776 g Subst.: 0,0775 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{12}ON_4S$	Ber. C 50,84	H 5,1	N 23,73	S 13,56
	Gef. „ 51,0	„ 5,5	„ 23,72	„ 13,7.

3,5-p-Phenetido-thio-triazol-1,4-dibenzoat.

Wie oben nach Schotten-Baumann. Gelbe Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 145°.

0,1040 g Subst.: 12,0 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{24}H_{20}O_3N_4S$ Ber. N 12,61 Gef. N 12,78.

3,5-p-Phenetido-thiobenzyl-triazol VI

aus Phenetidothiotriazol mit Benzylchlorid und Natronlauge wie oben. Weiße Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 172°.

0,1082 g Subst.: 17,1 ccm N (20°, 735 mm). — 0,0595 g Subst.: 0,0425 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{19}ON_4S$ Ber. N 17,17 S 9,81 Gef. N 17,39 S 9,8.

3,5-p-Phenetido-thio-benzyl-triazol-1-benzoat

aus dem vorigen Stoff mit Benzoylchlorid und Natronlauge. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 122°.

0,1230 g Subst.: 14,7 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{24}H_{22}O_3N_4S$ Ber. N 13,02 Gef. N 13,3.

---

[1]) J. pr. [II] **30**, 108 (1884).

Digitized by Google

3,5-p-Phenetido-thio-triazol-disulfid V

entsteht bei der Oxydation des Thiotriazols mit Jod in alkoholischer Lösung. Amorphes Pulver.

p-Phenetido-1,2,4-triazol X

entsteht neben 3,5-p-Phenetidothiotriazol bei der Spaltung des Disulfids mit Natronlauge und fällt aus der salzsauern Lösung mit Ammoniumcarbonat aus. Schmelzp. 185° aus Wasser.

4,511 mg Subst.: 9,650 mg CO_2, 2,450 mg H_2O. — 2,913 mg Subst.: 0,680 ccm N (12°, 747 mm).

$C_{10}H_{12}ON_4$	Ber. C 58,79	H 5,93	N 27,45
	Gef. „ 58,50	„ 6,09	„ 27,48.

Die Mikroanalysen hat freundlichst Herr Dr. Friedrich ausgeführt.

(Geschlossen am 5. April 1924.)

Digitized by Google

OF THE
SMITHSONIAN INSTITUTION
125

Zur Kenntnis der 3,4,5-Trioxy-zimtsäure und über den Mechanismus der Knoevenagelschen Zimtsäuresynthese;

von *K. W. Rosenmund* und *Theodor Boehm.*

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. Februar 1924.)

Unter den chemischen Stoffen, welche der pflanzliche Organismus hervorbringt, spielen Verbindungen ungesättigten Charakters eine bedeutende Rolle. Zu den weniger komplizierten Produkten solcher Art gehören die Derivate der Zimtsäuren, und insbesondere sind es die phenolischen Zimtsäuren, deren Abkömmlinge in mannigfacher Form in einer Reihe von Pflanzenfamilien aufgefunden worden sind.

Seitdem Perkin und Knoevenagel einfache Methoden zur Synthese von Zimtsäure bekannt gegeben haben, ist eine große Anzahl von Verbindungen dieser Klasse synthetisch aufgebaut worden. Einen großen Raum in der organisch-chemischen Literatur umfassen die Berichte über die Mono- und Dioxyzimtsäuren. Eine freie Trioxyzimtsäure jedoch war bisher noch unbekannt.

Derivate von Trioxyzimtsäuren, die aus dem Pflanzenkörper isoliert worden sind, sind das Daphnetin, das Äsculetin und die Sinapinsäure.

In nächster Beziehung zu der folgenden Arbeit steht die Sinapinsäure, ein Derivat der 3,4,5-Trioxyzimtsäure.

Gadamer[1]) hat die Struktur der Sinapinsäure aufgeklärt. Sie ist eine 3,5-Dimethoxy-4-oxyzimtsäure.

Graebe[2]) und Martz haben, ausgehend vom Syringaaldehyd, die Säure synthetisch dargestellt.

Mauthner[3]) gelang es später, ausgehend vom Trimethoxygallusaldehyd, die Trimethoxyzimtsäure herzustellen. Diese war identisch mit der Säure, welche Gadamer durch Methylierung der Sinapinsäure erhalten hatte.

Einen Beitrag zu diesen Untersuchungen soll die vorliegende Arbeit insofern bringen, als es gelungen ist, die der Sinapin-

[1]) Gadamer, Ar. **235**, 102 (1897); B. **30**, 2330 (1897).
[2]) B. **36**, 1032 (1903). [3]) B. **41**, 2530 (1908).

Digitized by Google

säure entsprechende freie Trioxyzimtsäure neben einer Anzahl damit zusammenhängender neuer Verbindungen herzustellen und durch Überführung in bekannte Derivate zu identifizieren.

Da die mehrwertigen Phenolzimtsäuren, wie erst vor kurzer Zeit festgestellt worden ist, Beziehungen zu den Gerbstoffen haben, ist ihre Kenntnis von besonderem Interesse. So kommt unter anderem in den Kaffeebohnen die Chlorogensäure vor, die von Freudenberg[1]) als das Depsid der Kaffeesäure und der Chinasäure erkannt worden ist. Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch die 3,4,5-Trioxyzimtsäure, die in ihrer phenolischen Struktur Übereinstimmung mit der Gallussäure zeigt, an dem Aufbau tannin- oder depsidartiger Naturstoffe teilnimmt.

Für die Synthese der Trioxyzimtsäure kam zunächst der direkte Weg der Methoden von Perkin und Knoevenagel in Frage, da der nach dem Verfahren von Rosenmund[2]) durch katalytische Reduktion von Triacetylgalloylchlorid und darauffolgende Verseifung hergestellte Gallusaldehyd zur Verfügung stand. Versuche, nach der ersten Methode zum Ziele zu gelangen, mußten wegen der Empfindlichkeit des Gallusaldehyds ohne ein Resultat bald aufgegeben werden.

Aussichtsreicher erschien die Knoevenagelsche[3]) Methode, da bei den hiernach erforderlichen weniger hohen Temperaturen zum mindesten die Gefahr der Zersetzung des Gallusaldehyds nicht so groß war. Nach Knoevenagel erhält man die β-Phenylacrylsäure und substituierte Zimtsäuren in vorzüglicher Ausbeute durch Umsetzung der betreffenden Aldehydanile mit Malonsäure und Abspaltung von Kohlensäure bei mäßiger Temperatur, oder auch unmittelbar durch Erwärmen der Aldehyde mit Malonsäure und Anilin.

Die in diesem Sinne mit dem Gallusaldehyd unternommenen Versuche verliefen nun, wenn auch nicht ergebnislos, so doch in einer anderen Richtung, so daß auch die Knoevenagelsche Methode als für den vorliegenden Zweck nicht brauchbar fürs erste aufgegeben wurde, und wir versuchten, gleichzeitig mit den Untersuchungen, die die Aufklärung dieses unerwarteten Reaktionsverlaufes zum Ziele hatten, die Trioxyzimtsäure auf

[1]) B. 53, 232 (1920).

[2]) Rosenmund u. Zetzsche, B. 51, 594 (1918); Rosenmund u. Pfankuch, B. 55, 2359 (1922).

[3]) B. 31, 2596 (1898).

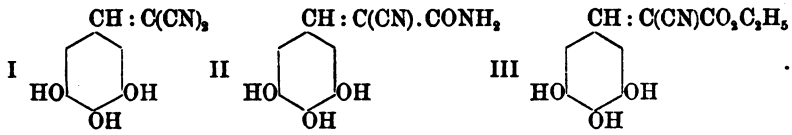
Digitized by Google

dem Umwege über einige Kondensationsprodukte des Gallusaldehyds zu erhalten.

Es bestand unter anderm die Möglichkeit, den Gallusaldehyd mit den Derivaten der Malonsäure in Reaktion zu bringen.

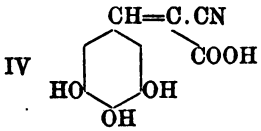
Die Versuche, den Gallusaldehyd mit Malonester oder Cyanessigsäure zu kondensieren, führten zu keinem Ergebnis.

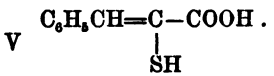
Dagegen reagierte der Gallusaldehyd mit einigen anderen stickstoffhaltigen Derivaten der Malonsäure sehr leicht. So entstanden mit Malonsäure-dinitril, Cyanacetamid- und Cyanessigsäureäthylester schön krystallisierende Verbindungen von der Formel I, II und III.



Analoge und, abgesehen von dem Reaktionsprodukt entsprechend Formel II, bisher gleichfalls noch unbekannte Verbindungen lieferte der Protocatechualdehyd.

Es handelte sich nun darum, diese Reaktionsprodukte in eine Säure überzuführen. Das Trioxystyryldicyanid (I) nahm bei der Behandlung mit 38-proc. Salzsäure oder konz. Schwefelsäure in der Kälte 1 Mol Wasser auf und ging in das α-Cyan-trioxy-zimtsäureamid der Formel II über. Beim Erwärmen dieses Amides mit konz. Salzsäure trat zum großen Teil Zersetzung ein. In geringer Menge konnte aber eine stickstoffhaltige Säure isoliert werden, welche als die α-Cyan-trioxy-zimtsäure (IV) anzusprechen war. Sie wurde nämlich in besserer Ausbeute auch aus dem α-Cyan-trioxy-phenyl-acrylsäureester (III) erhalten. Dieser Ester ist außerordentlich empfindlich gegen Alkali. Durch Anwendung von genau 4 Mol Natriumhydroxyd gelang es jedoch, bei vorsichtigem Arbeiten in der Kälte die Verseifung so zu leiten, daß die CN-Gruppe intakt blieb. Auf demselben Wege wurde auch die bisher unbekannte α-Cyan-kaffeesäure gewonnen.

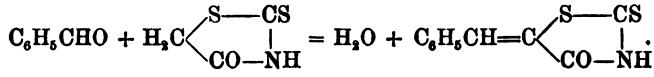




Digitized by Google

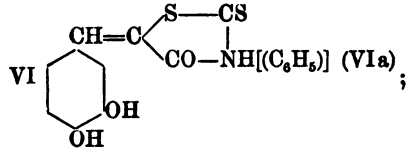
Die Versuche, durch Verseifung der CN-Gruppe zu der Dicarbonsäure und weiterhin durch Abspaltung von Kohlensäure zu der Zimtsäure zu gelangen, schlugen fehl. Die Verseifung trat zwar sehr leicht ein, beim Ansäuern der Lösung, selbst bei tiefer Temperatur, erfolgte aber unter lebhaftem Aufschäumen Zersetzung. Es war von vornherein anzunehmen, daß die mit elektronegativen Gruppen überladene Trioxybenzalmalonsäure in freiem Zustande nicht beständig sein würde. Infolge der weitergehenden Zersetzung war es nun auch unmöglich geworden, nach dieser Methode zu der Trioxyzimtsäure zu gelangen.

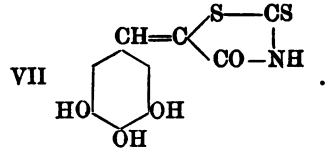
Ein Weg, zu anders substituierten Derivaten der Trioxyzimtsäure zu kommen, schien sich in der Möglichkeit der Kondensation des Gallusaldehyds mit dem Rhodanin zu bieten. Das Rhodanin reagiert z. B. mit Benzaldehyd unter geeigneten Bedingungen nach folgender Gleichung:



Bondzinski[1]) hat nun beobachtet, daß das auf diese Weise erhaltene Benzalrhodanin leicht spaltbar ist. Durch Erwärmen mit Barytwasser entsteht eine Sulfhydrylzimtsäure (V).

Phenolaldehyde mit mehr als einer Hydroxylgruppe sind bisher noch nicht in den Kreis dieser Untersuchungen einbezogen worden. Es war allerdings zu erwarten, daß sich hier wegen des sauren Charakters beider Komponenten Schwierigkeiten bei der Kondensation einstellen würden. Immerhin erhielten wir bei Versuchen mit Protocatechualdehyd und Rhodanin oder Phenylrhodanin sehr gute Ergebnisse, nämlich die Verbindungen VI und VIa:





Beim Gallusaldehyd dagegen erwies sich hierbei die leichte

[1]) M. 8, 350 (1888). Siehe auch Andreasch, M. 39, 426 (1918); Gränacher, Helv. chim. 5, 382 und 610 (1922); 6, 458 (1923).

Digitized by Google

Oxydierbarkeit und die Empfindlichkeit gegen Alkali als besonders störend. Trotzdem gelang es schließlich, zu einem Trioxy-benzal-rhodanin (VII) zu kommen, welches zwar nicht krystallisiert zu erhalten war, das aber ein gut krystallisierendes Acetylderivat lieferte, mittels dessen der Nachweis der Zusammensetzung erfolgen konnte.

Eine Aufspaltung dieser Verbindung zu der α-Sulfhydryltrioxyzimtsäure ließ sich nicht bewerkstelligen. Beim Behandeln des Rhodanides mit wäßrigem Alkali oder mit Natriumamylat in Amylalkohol trat schon in der Kälte, beim Behandeln mit Barytwasser in der Wärme Zersetzung ein.

Nachdem es nun nicht gelungen war, auf den soeben beschriebenen Wegen die *freie* Trioxyzimtsäure zu erhalten, wurden die Versuche im Sinne der Knoevenagelschen Reaktion wieder aufgenommen.

Wie bereits erwähnt, hatten die ersten hiernach angestellten Versuche ein unerwünschtes Ergebnis gezeitigt. Es hatte sich nämlich beim Erwärmen der alkoholischen Lösung von je 1 Mol Gallusaldehyd, Anilin und Malonsäure stets eine gelbe, feste Masse abgeschieden, die sich nach Verdampfen des Alkohols bei weiterem Erwärmen auf dem Wasserbade nicht veränderte. Erst auf dem Ölbade, bei einer Temperatur von 155 bis 160°, schmolz die Masse unter Abspaltung von Kohlensäure zusammen. Der beim Erkalten glashart gewordene Rückstand löste sich weder in Wasser noch in anderen Lösungsmitteln und lud seiner Beschaffenheit nach zu weiterem Verarbeiten nicht ein.

Mit demselben Erfolg verlief die Reaktion, wenn 2 Mol Anilin angewandt wurden oder wenn das Gallusaldehydanilin vorher eigens hergestellt und dann mit Malonsäure in alkoholischer Lösung erwärmt wurde.

Ein ähnliches Ergebnis erhielt Knoevenagel[1]), als er versuchte, aus Furfuraldehyd und Malonsäure mittels Anilin die Furfuracrylsäure herzustellen. Er erhielt beim Mischen der Komponenten eine feste Masse, aus welcher sich nach Versetzen mit Salzsäure in viel Wasser lösliche, stickstoffhaltige Produkte abschieden, die sich aus Alkohol umkristallisieren ließen. Über die Zusammensetzung dieses Stoffes berichtet aber Knoevenagel nichts. Ferner ergaben nach Knoevenagel[2]) molekulare Mengen von Nitrobenzaldehyd und Anilin, mit 1 Mol Malonsäure in Alkohol in Reaktion gebracht, stets „harzige Produkte". Auch bei der Kondensation mit Salicylaldehyd erhielt Knoevenagel[3]) neben Cumarincarbonsäure stickstoffhaltige Produkte unbekannter Zusammensetzung. Hier nimmt Knoevenagel[4]) an, daß bei den ursprünglich stets gebildeten Säuren,

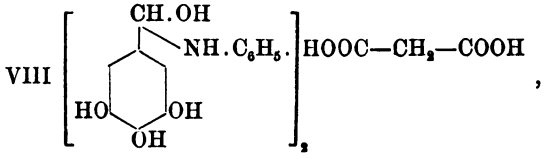
---

[1]) B. 31, 2613 (1898). [2]) B. 31, 2609 (1898).
[3]) B. 31, 2619 (1898). [4]) B. 31, 2601 (1898).

Digitized by Google

vor allem in der Salicylaldehydreihe, die Neigung besteht, mit Ammoniak oder Anilin Amid- oder Anilidbildung einzugehen, wodurch die Ausbeute wesentlich beeinträchtigt würde.

Das aus Gallusaldehyd, Anilin und Malonsäure nach Verdampfen des Alkohols erhaltene Produkt ergab bei der Untersuchung ein anderes Resultat. Die gelbe, stickstoffhaltige Masse war in Äther unlöslich, ließ sich aber aus Alkohol oder aus Wasser umkrystallisieren und schmolz hierauf bei 170 bis 171°. Nach Auflösen in warmer, verdünnter Salzsäure schieden sich beim Erkalten Krystalle ab, die bei 226° schmolzen und die mit dem Chlorhydrat des Gallusaldehydanilins, das auf andere Art gewonnen werden konnte, identisch waren. Andererseits ließ sich aus dem ursprünglichen Produkt ebenso wie aus dem Chlorhydrat das Gallusaldehydanilin durch Kaliumbicarbonat in Freiheit setzen. Es handelt sich hier also nicht um ein Anilid, sondern um ein malonsaures Salz des Aldehydanilins, und zwar, wie die Analyse ergab, um das neutrale Salz von der Formel VIII



das an Stelle der erwarteten Zimtsäure entstanden war.

Die Tatsache, daß die Malonsäure mit Aldehydanilinen beständige Salze zu bilden vermag, erklärt vielleicht auch die Mißerfolge, die, wie berichtet, bei früheren Versuchen mit einigen anderen Aldehyden eingetreten sind. Sie läßt aber auch einige Schlüsse zu, auf Grund deren, wie im folgenden erörtert werden soll, die Versuche unter Anwendung von andern Basen fortgesetzt wurden, wodurch schließlich die Synthese der Trioxyzimtsäure gelang.

Der Mechanismus der Kondensation der Aldehyde mit Malonsäure bei Gegenwart von Basen ist noch nicht in befriedigender Weise aufgeklärt. Es entsteht z. B. aus Benzaldehyd und Malonsäure in Gegenwart von 2 Mol Ammoniak bei einer Temperatur von 55—70° Benzalmalonsäure, bei Wasserbadtemperatur aber Zimtsäure. Knoevenagel[1]) gibt hierfür eine Reaktionsgleichung an:

[1]) B. 31, 2598 (1898).

Digitized by Google

$$R.CHO + H_2C\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} = H_2O + R.CH{=}C\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix},$$

aus der aber die Einwirkung des Ammoniaks nicht hervorgeht. Die Abspaltung der Kohlensäure erfolgt unter dem Einfluß der höheren Temperatur und, wie Knoevenagel annimmt, begünstigt durch die Anwesenheit der Base.

Anders verhält es sich bei Anwendung von aromatischen Basen. Ein Gemisch von molekularen Mengen Benzaldehyd, Malonsäure und Anilin spaltet, wie wir beobachtet haben, bereits bei Zimmertemperatur Kohlensäure ab. Wenn man die Reaktion vor Beendigung der Kohlensäureentwicklung unterbricht, erhält man Zimtsäure und unverändertes Ausgangsmaterial, aber keine Benzalmalonsäure. Auch aus anderen Aldehyden hat Knoevenagel bei Anwendung von Anilin stets nur Monocarbonsäuren erhalten.[1])

Nach Ansicht dieses Autors soll als primäres Produkt benzalmalonsaures Anilin entstehen und auch hier die Abspaltung von Kohlensäure durch die Base begünstigt werden.

Liebermann[2]) hat nun aus Benzalmalonsäure bei Gegenwart von Anilin erst bei 120—130° Kohlensäure abspalten können und erhielt hierbei „Produkte komplizierter und nicht erfreulicher Art". Auch benzalmalonsaures Ammonium gibt beim Erhitzen keine Zimtsäure, sondern es zerfällt hauptsächlich „nach der Richtung in Benzaldehyd".

Hieraus ist zu schließen, daß das primäre Produkt kein benzalmalonsaures Anilin sein kann, daß vielmehr das Anilin in einer anderen Form die Abspaltung von Kohlensäure aus der primär entstandenen Dicarbonsäure bewirkt.

Diese Annahme findet eine Stütze darin, daß die Einwirkung von Anilin und Malonsäure auf die aromatischen Aldehyde nur unter bestimmten Bedingungen zur Bildung substituierter Acrylsäuren führt, und zwar entsteht, soweit an Hand der Literatur und auf Grund eigener Versuche festgestellt werden konnte und wie an mehreren Beispielen gezeigt werden soll, die entsprechende Acrylsäure nur dann, wenn der Aldehyd mit der Base eine Verbindung nach der Art des Benzalanils, $C_6H_5CH{=}NC_6H_5$, einzugehen vermag, nicht aber, wenn eine Addition des Anilins an den Aldehyd ohne Abspaltung von Wasser erfolgt.

Im allgemeinen werden bei der Vereinigung von aromatischen Aldehyden mit aromatischen Basen Verbindungen der ersten Art, Schiffsche Basen, erhalten. So reagieren unter anderem Benzaldehyd, Anisaldehyd, Piperonal, die Mononitrobenzaldehyde, das

[1]) B. 31, 2599 (1898). [2]) B. 27, 283 (1894).

Digitized by Google

Cuminol, der Zimtaldehyd mit Anilin in dieser Weise und lassen sich bei Gegenwart dieser Base und von Malonsäure in die zugehörige Acrylsäure[1]) überführen. Ebenso verhält sich von anderen Basen z. B. das p-Toluidin gegenüber dem Benzaldehyd.[2])

Von Verbindungen der zweiten Art, die als die Hydrate der Schiffschen Basen anzusehen sind, sind bisher nur wenige bekannt. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß sie mit starken Säuren beständige Salze zu liefern vermögen, während die Schiffschen Basen durch wäßrige Säuren leicht in ihre Komponenten zerlegt werden. Soweit sie bisher untersucht worden sind, reagieren nun, wie gesagt, diejenigen Aldehyde, die mit Anilin einfache Additionsprodukte ohne Abspaltung von Wasser geben, bei Gegenwart dieser Base und Malonsäure nicht im Sinne der Knoevenagelschen Zimtsäuresynthese.

So verhalten sich z. B. Nitroanilin und β-Naphthylamin[3]) gegenüber dem Benzaldehyd. Beide Basen liefern mit dem Aldehyd Additionsprodukte, deren Chlorhydrate[4]) sehr beständig sind. Ferner gehört hierher das Furfurol, welches, wie bereits erwähnt, mit Anilin und Malonsäure eine stickstoffhaltige, bisher nicht näher untersuchte Verbindung eingeht und das andererseits nach Stenhouse[5]) mit Anilin und Salzsäure gleichfalls ein beständiges Chlorhydrat liefert.

Weniger beständig sind nach Dimroth und Zoeppritz[6]) die Salze des o- und p-Oxybenzaldehydanilins. Besonders das wasserhaltige *freie* o-Oxybenzaldehydanilin ist sehr labil und geht leicht in die wasserfreie Form, also in eine Schiffsche Base, über. Dadurch erklärt sich wohl die von Knoevenagel[7]) beobachtete und bemängelte Bildung „stickstoffhaltiger Produkte" neben der erwarteten ungesättigten Säure bei der Kondensation des Salicylaldehyds mit Malonsäure.

Mit zunehmender Anzahl der Hydroxylgruppen im Aldehydmolekül wächst, wie schon Dimroth und Zoeppritz[8]) an dem Verhalten des Resorcylaldehyds und des Pyrogallolaldehyds gegenüber dem Anilin bemerkt haben und wie wir fernerhin beim Protocatechualdehyd und beim Gallusaldehyd feststellen konnten, die Tendenz zur Bildung wasserhaltiger Additionsprodukte und damit die Beständigkeit der Salze der entstandenen Aldehydaniline. Für die Salzbildung eignen sich nicht nur die starken anorganischen Säuren, sondern auch die Malonsäure, nicht aber die Essigsäure.

Auf Grund der vorangehenden Feststellungen ergeben sich, wenn von anderen Basen zunächst abgesehen wird, für die wechselseitige Wirkung zwischen Anilin, Malonsäure und aromatischen Aldehyden die Schlußfolgerungen:

[1]) Knoevenagel, B. 31, 2596 (1898).
[2]) Knoevenagel, B. 31, 2601 (1898).
[3]) Knoevenagel, B. 31, 2601 (1898).
[4]) Dimroth u. Zoeppritz, B. 35, 989 (1902).
[5]) A. 156, 200 (1870).
[6]) B. 35, 990 (1902).
[7]) B. 31, 2601 (1898).
[8]) B. 35, 985 (1902).

Digitized by Google

1. Der Reaktionsverlauf zwischen Aldehyd und Anilin hängt von den sauren Eigenschaften des Aldehydes ab. Je nachdem der Aldehyd stärker oder schwächer sauer ist, entstehen Additionsprodukte gemäß der Formel VIII oder Schiffsche Basen.

2. Die Additionsprodukte sind imstande, mit stärkeren Säuren beständige Salze zu bilden und reagieren mit Malonsäure nicht im Sinne der Bildung substituierter Acrylsäuren.

3. Die Schiffschen Basen, deren Stickstoffatom durch zwei Valenzen mit dem Aldehydrest verknüpft ist, sind labiler als die Additionsprodukte und vermögen keine beständigen Salze zu liefern. Dagegen reagieren sie unter gegebenen Bedingungen mit Malonsäure unter Bildung substituierter Acrylsäuren.

Bedingung für das Zustandekommen der Acrylsäuren ist demnach die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff. In Anbetracht dieses Umstandes und der Tatsache, daß ein Gemisch von Benzaldehyd, Anilin und Malonsäure spontan Kohlensäure abspaltet, während andererseits aus benzalmalonsaurem Anilin selbst bei höherer Temperatur keine Zimtsäure erhalten wird, ist anzunehmen, daß die Doppelbindung die Stelle ist, an welcher die Malonsäure in die Reaktion eingreift. Es entsteht zunächst, analog der von Schiff und Bertini[1]) beschriebenen Reaktion zwischen Benzalanil und Malonester, ein Additionsprodukt nach folgendem Schema:

$$C_6H_5CH{=}NC_6H_5 + CH_2.(COOH)_2 = C_6H_5.CH\begin{matrix}CH:(COOH)_2\\ NHC_6H_5\end{matrix};$$

$$\text{IX}\quad \begin{matrix}C_6H_5.CH.CH_2.COOH\\ |\\ NHC_6H_5\end{matrix},$$

also eine β-Anilinodicarbonsäure. Da solche Säuren nach Goldstein[2]), der ihre Alkalisalze hergestellt hat, die freien Säuren selbst aber nicht erhalten konnte, sehr unbeständig sind, erklärt sich die leicht eintretende Abspaltung von Kohlensäure, wodurch als Endprodukt der Reaktion zwischen Benzaldehyd, Anilin und Malonsäure eine β-substituierte β-Anilidopropionsäure (IX) entstehen muß. Auf Zusatz von Salzsäure oder ver-

[1]) B. 30, 601 (1887); 31, 205 (1898).
[2]) B. 28, 1453 (1895); 29, 813 (1896).

Digitized by Google

dünnter Schwefelsäure werden diese β-Anilinosäuren, die ebenso wie die β-Aminosäuren mehr oder weniger beständig sind, in Anilin und die betreffende Acrylsäure zerlegt.

Es ist höchstwahrscheinlich, daß die Knoevenagelsche Reaktion bei Anwendung von anderen Basen im Prinzip ebenso verläuft, wie bei der Anwendung von Anilin.

Die Bildung von Benzalmalonsäure bei Gegenwart von alkoholischem Ammoniak erklärt sich dann durch die größere Beständigkeit der primär entstandenen β-Aminodicarbonsäure, während die entsprechenden Anilinverbindungen sozusagen in statu nascendi bereits Kohlensäure abspalten.

Auf Grund der vorstehenden Überlegungen müßte nun die Knoevenagelsche Zimtsäuresynthese, die gegenüber der Perkinschen Methode in mancher Beziehung Vorzüge aufweist, im allgemeinen bei jedem Aldehyd zum Ziele führen, vorausgesetzt, daß eine geeignete Base angewandt wird. Knoevenagel selbst hat bei seinen Versuchen eine Reihe von verschiedenen Basen mit wechselndem Erfolge benutzt.

Unter diesen Gesichtspunkten wurden auch die Versuche mit dem Gallusaldehyd zu Ende geführt. Für diesen verhältnismäßig stark sauren Aldehyd hatte sich eben das Anilin als eine zu schwache Base erwiesen, und es handelte sich darum, eine geeignete stärkere Base aufzufinden. In der Tat gelang es schließlich, mit Hilfe von Piperidin in guter Ausbeute ein Reaktionsprodukt zu erhalten, welches als die gesuchte 3,4,5-Trioxyzimtsäure identifiziert werden konnte.

Die gut krystallisierende Säure zeigt, was Beständigkeit, Löslichkeit und Oxydierbarkeit anbetrifft, Ähnlichkeit mit der Gallussäure, aus der sie ja nach einer Reihe von Operationen gewonnen worden ist. Sie zeichnet sich aber durch einige charakteristische Reaktionen aus. Vor allem gibt sie zum Unterschied von den Gallussäurederivaten keine typische Eisenchloridreaktion. In kalt gesättigter wäßriger Lösung verursacht 1 Tropfen Eisenchloridlösung eine dunkelgrüne Verfärbung, welche aber bei Zusatz von Wasser in ein klares, mattes Gelb übergeht, während Gallussäure und Gallusaldehyd unter den gleichen Bedingungen selbst in größerer Verdünnung noch eine violette bzw. dunkelweinrote Färbung geben.

Von diesen beiden Stoffen unterscheidet sich die Trioxyzimtsäure ferner durch ihr Verhalten gegen Cyankalium. Dieses erzeugt in der wäßrigen Lösung der Säure eine violette bis carminrote Färbung, welche nach kurzer Zeit verblaßt und schließlich in ein schwaches Grüngelb übergeht. Beim Umschütteln und besonders beim Verdünnen mit Wasser er-

Digitized by Google

scheint die violette Farbe wieder. Gallussäure gibt bekanntlich eine vorübergehende rote, Gallusaldehyd eine bleibende gelbe Färbung.

Der Konstitutionsbeweis wurde durch erschöpfendes Methylieren mit Dimethylsulfat geführt. Das hierbei erhaltene Reaktionsprodukt stimmte in allen Eigenschaften mit dem von Gadamer[1]) beschriebenen 3,4,5-Trimethoxyzimtsäuremethylester überein und ließ sich durch teilweise Verseifung in die gleichfalls von Gadamer[1]) und später von Mauthner[2]) hergestellte 3,4,5-Trimethoxyzimtsäure überführen.

Zur weiteren Charakterisierung der Trioxyzimtsäure wurde noch ihr Triacetylderivat dargestellt, sowie eine Bromverbindung, über deren Art und Zustandekommen einige Bemerkungen angeschlossen seien.

Gadamer[3]) hat bei dem Versuch, an die Sinapinsäure Brom anzulagern, zwar die Abspaltung von Bromwasserstoff festgestellt. Er konnte aber, anscheinend infolge der leichten Oxydierbarkeit der Säure, kein definierbares Reaktionsprodukt erhalten. Man sollte nun annehmen, daß die *freie* Trioxyzimtsäure noch empfindlicher sei gegen Brom als dieser Dimethyläther. Wir erhielten jedoch schließlich ein gut krystallisierendes bromhaltiges Produkt. Wie die Analyse ergab, waren in das Molekül der Säure 2 Bromatome eingetreten, während 4 Atome Brom unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff zur Sättigung benötigt wurden. Das erhaltene Produkt konnte demnach kein Additionsprodukt sein. Vielmehr ist anzunehmen, daß das Brom, entsprechend dem phenolischen Charakter der Trioxyzimtsäure, substituierend in den Kern eingetreten ist, so daß dem Bromderivat die Struktur einer 2,6-Dibrom-3,4,5-trioxyzimtsäure zuzuerkennen wäre.

Beschreibung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial für die im folgenden beschriebenen Verbindungen diente in erster Linie der nach dem Verfahren von Rosenmund[4]) durch katalytische Reduktion von Triacetyl-

[1]) Arch. d. Ph. **235**, 109 u. 570 (1897); B. **30**, 2331 (1897).
[2]) B. **41**, 2530 (1908).
[3]) Arch. d. Ph. **235**, 107 (1897).
[4]) Rosenmund u. Zetzsche, B. 51, 594 (1918); Rosenmund u. Pfankuch, B. 55, 2359 (1922).

Digitized by Google

galloylchlorid und darauffolgende Verseifung hergestellte Gallusaldehyd.

Durch Anwendung von jedesmal frisch hergestelltem und besonders sorgfältig getrocknetem Chlorid, sowie von absolut trocknem Xylol und Wasserstoff gelang es jedoch, ohne die Ausbeuten zu beeinträchtigen oder die Reaktionsdauer zu verlängern, die früher erforderlichen Mengen an Katalysator soweit zu vermindern, daß schließlich zur Reduktion von 20 g Triacetylgalloylchlorid in 60 ccm Xylol schon 2 g des 8 Proc. Palladium enthaltenden Katalysators, also 0,06 g Palladium, hinreichten. Die Ausbeuten an Triacetylgallusaldehyd betrugen durchschnittlich 85 Proc. der theoretischen Menge.

3,4,5-Trioxy-styryl-dicyanid, (Formel I).

Löst man 2,5 g Gallusaldehyd und 1,5 g Malonitril in 15 ccm warmem Wasser, so scheidet sich beim Erkalten das Kondensationsprodukt quantitativ ab und wird durch Krystallisation aus Alkohol in gelben rhombischen Blättchen erhalten, die gegen 250° unter Zersetzung schmelzen. Aus Wasser krystallisiert die Verbindung in langen gelben Nadeln. Sie ist leicht löslich in heißem Eisessig, Alkohol und Wasser, ziemlich schwer in Äther und Essigester, so gut wie unlöslich in Benzol und Chloroform. Die gelbe wäßrige Lösung wird durch verdünnte Natronlauge dunkelrot gefärbt.

0,1629 g Subst.: 0,3542 g CO_2, 0,0457 g H_2O. — 0,1328 g Subst.: 15,9 ccm N (15°, 750 mm, 50 Proc. KOH).

$C_{10}H_6N_2O_3$ (202,12)	Ber. C 59,40	H 2,99	N 13,86
	Gef. „ 59,32	„ 3,14	„ 14,00.

Triacetyl-3,4,5-Trioxystyryl-dicyanid.

Diese Verbindung ist das einzige Präparat, das aus dem Triacetylgallusaldehyd gewonnen werden konnte. 1,4 g Triacetylgallusaldehyd und 0,4 g Malonitril wurden in 15 ccm Alkohol heiß gelöst. Nach 1 Stunde wurde die Lösung im Vakuum bis auf das halbe Volumen abgedampft, worauf sich farblose, balkenförmige Krystalle abschieden, die bei 139—140° schmolzen.

Dasselbe Produkt wurde durch Acetylierung des Trioxystyryldicyanides (I) mit Essigsäureanhydrid in Pyridin erhalten.

Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, Eisessig, warmem Benzol und Alkohol, unlöslich in Petroläther.

Digitized by Google

0,1935 g Subst.: 0,415 g CO_2, 0,0691 g H_2O. — 0,1447 g Subst.: 10,2 ccm N (15°, 762 mm, 50 Proc. KOH).

$C_{16}H_{12}O_6N_2$ (328,2)	Ber. C 58,54	H 3,69	N 8,54
	Gef. „ 58,51	„ 4,00	„ 8,38.

Ebenso leicht und in demselben Sinne wie der Gallusaldehyd reagiert der Protocatechualdehyd mit dem Malonitril. Das *3,4-Dioxy-styryl-dicyanid* wird durch Krystallisation aus Wasser in langen gelben Nadeln erhalten, die bei 221° unter Zersetzung schmelzen. Die wäßrige Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid olivgrün gefärbt, die Trioxyverbindung (I) gibt diese Reaktion nicht.

0,1288 g Subst.: 0,3044 g CO_2, 0,0379 g H_2O. — 0,1183 g Subst.: 15 ccm N (12°, 761 mm, 50 Proc. KOH).

$C_{10}H_6O_2N_2$ (186,12)	Ber. C 64,5	H 3,25	N 15,06
	Gef. „ 64,47	„ 3,29	„ 15,20.

Diacetyl-3,4-dioxy-styryl-dicyanid. Die Verbindung wird durch Acetylierung der vorhergehenden mit Essigsäureanhydrid und Pyridin in farblosen Krystallen erhalten und schmilzt, aus Essigsäure umkrystallisiert, bei 110—111°.

0,1312 g Subst.: 11,5 ccm N (12°, 748 mm, 50 Proc. KOH).

$C_{14}H_{10}O_4N_2$ (270,17) Ber. N 10,38 Gef. N 10,33.

3,4,5-Trioxy-benzal-cyanacetamid (Formel II).

0,5 g Trioxy-styryl-dicyanid wurden mit 10 ccm 38-proc. Salzsäure übergossen, kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann 3 Tage bedeckt stehen gelassen. Es trat keine Lösung ein, die langen gelben Krystallnadeln hatten sich aber in winzige rötliche Krystallbüschel umgewandelt, die abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert wurden. Hierbei wurden ganz feine, lange, vielfach verschlungene, rötlich-gelbe Nadeln erhalten, die sich bei 268° zersetzten.

Das Acetylderivat dieses Produktes, welches analog den vorhergehenden Acetylverbindungen dargestellt wurde, schmolz bei 210—211°, also 71° höher als das Acetylderivat des Dicyanides (I). Das gleiche Produkt wurde durch direkte Kondensation des Gallusaldehydes mit Cyanacetamid erhalten.

1,5 g Aldehyd und 0,9 g Cyanessigsäureamid wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und 0,02 g Natrium hinzugefügt. Nach schwachem Erwärmen bis zur Lösung wurde filtriert und die

Digitized by Google

klare gelbe Lösung über Nacht stehen gelassen. Auf Zusatz von 5 ccm stark verdünnter Schwefelsäure erstarrte der Kölbcheninhalt zu einem gelben Krystallbrei. Das ausgeschiedene Produkt wurde abfiltriert, aus Wasser umkrystallisiert und so in langen, gelben Nadeln erhalten, die bei 268° unter Zersetzung schmolzen.

0,1601 g Subst.: 0,3205 g CO_2, 0,0547 g H_2O. — 0,1382 g Subst.: 14,7 ccm N (14°, 757 mm, 50 Proc. KOH).

$C_{10}H_8O_4N_2$ (220,13) Ber. C 54,54 H 3,66 N 12,73
Gef. „ 54,61 „ 3,82 „ 12,60.

Die Triacetylverbindung krystallisierte aus verdünnter Essigsäure in stark lichtbrechenden, feinen farblosen Nadeln, die bei 210—211° schmolzen. Erhalten wurde es durch einfaches Auflösen in einem kalten Gemisch von Pyridin und Essigsäureanhydrid.

0,1338 g Subst.: 9,3 ccm N (14°, 751 mm, 50 Proc. KOH.

$C_{16}H_{14}O_7N_2$ (346,21) Ber. N 8,09 Gef. N 8,17.

Das 3,4-Dioxy-styryldicyanid ging bei Behandlung mit konz. Schwefelsäure gleichfalls in ein Säureamid über.

1 g Dioxystyryldicyanid wurde mit 5 ccm konz. Schwefelsäure übergossen und die Lösung 24 Stunden sich selbst überlassen. Beim Eintragen der Lösung in eisgekühltes Wasser schieden sich gelbe Krystalle ab, die bei 231° schmolzen. Das Produkt zeigte in seinen Eigenschaften Übereinstimmung mit dem von Piccinini[1]) beschriebenen 3,4-Dioxybenzalcyanacetamid.

Sein Diacetat krystallisiert aus verdünnter Essigsäure in farblosen, sechsseitigen Tafeln und schmilzt bei 196—198°. Es ist schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Chloroform.

0,2176 g Subst.: 17,8 ccm N (18°, 760,5 mm, 50 Proc. KOH).

$C_{14}H_{12}O_5N_2$ (288,19) Ber. N 9,72 Gef. N 9,60.

α-Cyan-β-(3,4,5-trioxyphenyl)-acrylsäureäthylester (Formel III).

3 g Gallusaldehyd und 2,5 g Cyanessigsäureäthylester werden in 15 ccm Alkohol gelöst und 0,05 g Natrium hinzugefügt. Nach 3-stündigem Stehen wird die klare gelbbraune Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten in 20 ccm 1-proc. Schwefelsäure gegossen. Die Mischung erstarrt beim Umschütteln zu einem gelben Krystallbrei. Das abfiltrierte und mit Wasser gewaschene Produkt

[1]) C. 1904, II, 903.

Digitized by Google

wird aus heißem Wasser umkrystallisiert. Es besteht dann aus gelben Nadeln, die bei 201—202° schmelzen. Der Ester ist leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwerer in Äther und ist fast unlöslich in Chloroform und Benzol.

0,1506 g Subst.: 0,3241 g CO_2, 0,0577 g H_2O. — 0,2044 g Subst.: 10,1 ccm N (18°, 750 mm, 50 Proc. KOH).

$C_{12}H_{11}O_5N$ (249,16)	Ber. C 57,81	H 4,45	N 5,62
	Gef. „ 57,94	„ 4,23	„ 5,72.

Die Triacetylverbindung krystallisiert aus verdünnter Essigsäure in farblosen Nadeln, die bei 142° schmelzen.

0,1981 g Subst.: 6,4 ccm N (18°, 755 mm, 50 Proc. KOH).

$C_{18}H_{17}O_8N$ (375,24) Ber. N 3,73 Gef. N 3,76.

α-Cyan-β-(3,4-dioxyphenyl)-acrylsäureäthylester.

0,7 g Protocatechualdehyd und 0,7 g Cyanessigester werden in 5 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 0,02 g Natrium 24 Stunden sich selbst überlassen. Die weitere Verarbeitung erfolgt wie bei der entsprechenden Trioxyverbindung (III). Das Produkt krystallisiert aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln, die bei 168° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol und Essigester, zum Unterschied von dem entsprechenden Gallusaldehydderivat, auch in Äther und Chloroform.

0,1526 g Subst.: 0,3447 g CO_2, 0,0629 g H_2O. — 0,2095 g Subst.: 10,8 ccm N (17°, 762 mm, 50 Proc. KOH.

$C_{12}H_{11}O_4N$ (233,16)	Ber. C 61,8	H 4,76	N 6,01
	Gef. „ 61,62	„ 4,61	„ 6,08.

Das Diacetat krystallisiert aus verdünnter Essigsäure in farblosen Nadeln und schmilzt bei 97°.

0,1896 g Subst.: 7,2 ccm N (13°, 748 mm, 50 Proc. KOH).

$C_{16}H_{15}O_6N$ (317,21) Ber. N 4,42 Gef. N 4,46.

α-Cyan-β-(3,4,5-tri-oxyphenyl)-acrylsäure.

Die Säure wurde durch vorsichtige Verseifung des Esters (III) erhalten. 2,5 g dieses Esters wurden mit 20 ccm $^3/_1$ n-Natronlauge (= 4 Mol) übergossen und die Lösung bereits nach 10 Minuten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Im Verlauf von etwa 2 Stunden erfolgte die Ausscheidung von 1,6 g der Säure, gleich 73 Proc. der theoretischen Menge. Bei längerer Einwirkung des Alkalis oder beim Erwärmen wird,

Digitized by Google

wie aus der Entwicklung von Ammoniak zu schließen ist, auch die CN-Gruppe verseift. Dadurch kommt es offenbar zur Bildung des Alkalisalzes einer unbeständigen Dicarbonsäure, denn beim Ansäuern trat stets unter lebhaftem Aufschäumen Zersetzung ein, ohne daß es möglich gewesen wäre, ein definierbares Produkt zu fassen.

Die *α*-Cyan-*β*-trioxyphenyl-acrylsäure löst sich leicht in Aceton, Alkohol und heißem Wasser, weniger leicht in Äther und Essigester, so gut wie gar nicht in Chloroform und Petroläther. Aus heißem Wasser krystallisiert sie in schmalen, schwach gelb gefärbten Blättchen mit 1 Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 210—212° unter Zersetzung.

Die Säure reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung bereits in der Kälte. Mit Bleiacetatlösung entsteht ein gelber, amorpher Niederschlag. In Sodalösung löst sich die Säure unter lebhaftem Aufbrausen mit gelbbrauner Farbe auf. Eisenchloridlösung erzeugt nur eine dunklere Färbung, keinen Niederschlag.

Zur Analyse wurde das bei 100° getrocknete Präparat benutzt. Dabei hatten 0,7231 g Subst. 0,0530 g H_2O verloren (für 1 Mol 7,33 statt 7,53 Proc.).

0,1452 g Subst.: 0,2875 g CO_2, 0,0442 g H_2O. — 0,1633 g Subst.: 8,9 ccm N (14°, 748 mm, 50 Proc. KOH).

$C_{10}H_7O_5N$ (221,12)	Ber. C 54,29	H 3,19	N 6,34
	Gef. „ 54,02	„ 3,41	„ 6,38.

Triacetylderivat. Die *α*-Cyan-*β*-(3,4,5-trioxyphenyl)-acrylsäure läßt sich sehr leicht mittels Pyridin und Essigsäureanhydrid acetylieren. Das Produkt krystallisiert aus mäßig verdünntem Alkohol in flachen, farblosen Spießen und schmilzt bei 180°.

0,2202 g Subst.: 7,7 ccm N (14°, 755 mm, 50 Proc. KOH).

$C_{16}H_{13}O_8N$ (347,19)	Ber. N 4,04	Gef. N 4,13.

α-Cyan-β-(3,4-dioxyphenyl)-acrylsäure (α-Cyankaffeesäure)

wurde gleichfalls durch alkalische Verseifung des auf S. 139 beschriebenen Esters erhalten. Sie krystallisiert aus Wasser in gelben glänzenden Blättchen mit 1 Mol. Krystallwasser.

Die Säure schmilzt bei 224—225° unter Zersetzung. Sie löst sich in Sodalösung unter Aufbrausen und, ebenso wie in Natronlauge, mit gelber Farbe. Sie ist leicht löslich in Aceton, Alkohol und heißem Wasser, weniger leicht in Äther und

Digitized by Google

Essigester, unlöslich in Chloroform und Petroläther. In der wäßrigen Lösung erzeugt Bleiacetat einen ockergelben, amorphen Niederschlag. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Wärme reduziert, Fehlingsche Lösung erzeugt eine grasgrüne Färbung, wird aber selbst beim Kochen nicht reduziert.

Zur Analyse wurde die wasserfreie Säure verwandt, die bei 100° 8,04 statt 8,07 Proc. (für 1 Mol) H_2O verloren hatte.

0,1969 g Subst.: 0,423 g CO_2, 0,045 g H_2O. — 0,1502 g Subst.: 8,7 ccm N (13°, 7,47 mm, 50 Proc. KOH).

$C_{10}H_7O_4N$ (205,12)	Ber. C 58,53	H 3,22	N 6,83
	Gef. „ 58,61	„ 3,44	„ 6,79.

Die Acetylverbindung der Säure krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Prismen und schmilzt bei 195—196°.

0,1733 g Subst.: 7,1 ccm N (16°, 754 mm, 50 Proc. KOH).

$C_{14}H_{11}O_6N$ (289,17) Ber. N 4,84 Gef. N 4,80.

3,4,5-Trioxy-benzal-rhodanin (VII).

1,5 g Gallusaldehyd und 1,3 g Rhodanin (je 1 Mol) wurden in 15 g Alkohol gelöst und 10 g konz. Schwefelsäure in kleinen Portionen hinzugefügt. Die schmutziggrüne Lösung wurde 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten mit 50 ccm Wasser versetzt. Hierbei schieden sich dunkelgrüne Flocken ab, die abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurden. In kalter Natronlauge löste sich dieses Produkt mit tiefblauer Farbe auf und fiel nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wieder amorph und dunkelgrün aus. Erwärmen mit Natronlauge verursachte Zersetzung.

Bei Anwendung gasförmiger Salzsäure an Stelle der konz. Schwefelsäure verlief der Versuch mit dem gleichen Ergebnis. Besser gelingt die Kondensation auf alkalischem Wege.

0,75 g Gallusaldehyd und 0,65 g Rhodanin wurden mit 8 ccm 10-proc. Natronlauge (= 4 Mol) 2 Stunden lang stehen gelassen. Es entsteht eine rotbraune Lösung, welche mit Essigsäure angesäuert wurde. Nach einiger Zeit hatte sich eine reichliche Menge gelbroter Flocken abgeschieden, die abfiltriert wurden.

Durch Acetylieren der so erhaltenen amorphen Produkte erhält man die *Triacetylverbindung* vom Schmelzp. 222—223°. Sie läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren und löst sich all-

Digitized by Google

mählich mit tiefblauer Farbe in Natronlauge unter Zersetzung auf.

0,2011 g Subst.: 0,3593 g CO_2, 0,0561 g H_2O. — 0,2108 g Subst.: 6,0 ccm N (12°, 754 mm, 50 Proc. KOH). — 0,2170 g Subst.: 0,2592 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{13}O_7NS_2$ (395,31)	Ber. C 48,59	H 3,31	N 3,54	S 16,22
	Gef. „ 48,74	„ 3,12	„ 3,38	„ 16,40.

3,4-Dioxybenzalrhodanin (VI).

1,4 g Protocatechualdehyd und 1,3 g Rhodanin werden in 15 g Alkohol gelöst und 10 g konz. Schwefelsäure allmählich hinzugefügt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade scheidet sich nach kurzer Zeit das Kondensationsprodukt in gelbbraunen, kleinen Täfelchen ab. Der Schmelzpunkt liegt infolge eintretender Zersetzung unscharf zwischen 270 und 280°. Die Verbindung ist leicht löslich in heißem Pyridin und fällt hieraus beim Erkalten in rechteckigen gelben Täfelchen aus. Im übrigen ist sie in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Aus Alkohol wurde sie in winzigen gelben Krystallen erhalten, die zur Analyse verwandt wurden. Natronlauge löst mit schöner rotvioletter Farbe, die aber allmählich verblaßt.

0,1608 g Subst.: 0,2812 g CO_2, 0,0433 g H_2O. — 0,1644 g Subst.: 7,6 ccm N (11°, 762 mm, 50 Proc. KOH). — 0,1814 g Subst.: 0,3386 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_7O_3NS_2$ (253,24)	Ber. C 47,41	H 2,79	N 5,53	S 25,32
	Gef. „ 47,71	„ 3,01	„ 5,55	„ 25,63.

Das *Diacetat* bildet schwach gelb gefärbte Nadeln, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 217—218° schmelzen.

0,2255 g Subst.: 8,3 ccm N (18°, 743 mm, 50 Proc. KOH).

$C_{14}H_{11}O_5NS_2$ (337,29) Ber. N 4,15 Gef. N 4,22.

3,4-Dioxybenzal-phenylrhodanin (VIa).

2,0 g Protocatechualdehyd und 1,4 g Phenylrhodanin werden wie im setzten Versuch behandelt. Das abfiltrierte und mit Wasser gewaschene Produkt wird aus Alkohol umkrystallisiert und dadurch in derben, gelben Spießen erhalten, die bei 268—270° unter Zersetzung schmelzen. Natronlauge löst mit rein violetter Farbe. Die Farbe verschwindet aber auch hier in kurzer Zeit.

0,1826 g Subst.: 6,6 ccm N (11°, 754 mm, 50 Proc. KOH). — 0,1479 g Subst.: 0,2109 g $BaSO_4$.

Digitized by Google

$C_{16}H_{11}O_3NS_2$ (329,3) Ber. N 4,25 S 19,47
Gef. „ 4,31 „ 19,57.

Die *Diacetylverbindung* krystallisiert aus verdünnter Essigsäure in winzigen gelben Nadeln, die bei 195° schmelzen.

0,2103 g Subst.: 6,1 ccm N (15°, 748 mm, 50 Proc. KOH).

$C_{20}H_{15}O_5NS_2$ (413,35) Ber. N 3,39 Gef. N 3,38.

Gallusaldehydanilin-chlorhydrat (entspr. Formel VIII).

Leitet man in eine Lösung von 0,85 g Gallusaldehyd und 0,45 g Anilin in 8 ccm Alkohol gasförmige Salzsäure ein, so erstarrt die Flüssigkeit innerhalb 2 Minuten zu einem gelben Krystallbrei. Nach mehrfachem Umkrystallieren aus salzsaurem Wasser schmilzt das Produkt konstant bei 226°.

0,1837 g Subst.: 0,3713 g CO_2, 0,0870 g H_2O. — 0,1528 g Subst.: 6,4 ccm N (21°, 752 mm, 50 Proc. KOH). — 0,3210 g Subst.: 0,1597 g AgCl.

$C_{13}H_{14}O_4NCl$ (283,65) Ber. C 55,02 H 4,98 N 4,94 Cl 12,51
Gef. „ 55,14 „ 5,30 „ 4,86 „ 12,31.

Das Salz ist, wie aus der Analyse zu ersehen ist, durch einfache Addition der Komponenten entstanden. Nach zweistündigem Trocknen bei 130° verlor es kaum an Gewicht.

Die *freie Base* läßt sich aus dem Chlorhydrat durch Eintragen in Sodalösung und Ausäthern gewinnen. Nach Verdunsten des Äthers hinterbleibt eine zähe, gelbe Masse, die in Alkohol leicht löslich ist. Die alkoholische Lösung wird mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und 24 Stunden offen beiseite gestellt. Während dieser Zeit krystallisiert die Base in gelben, gewundenen Nadeln aus, die bei 93° unscharf schmelzen. Die Krystalle geben, bei 80° getrocknet, 1 Mol Wasser ab, nehmen dabei eine rote Farbe an und schmelzen nunmehr bei 190—192° unter Zersetzung.

0,6304 g Subst. verloren 0,0454 g an Gewicht.

$C_{13}H_{11}O_3N$ H_2O (247,18) Ber. H_2O 7,29 Gef. H_2O 7,20.

Dabei wird die Schiffsche Base $C_6H_2(OH)_3.CH:N.C_6H_5$ gebildet. Sie ist schwer löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Beim Auflösen in warmer, 25-proc. Salzsäure nimmt sie wieder Wasser und Salzsäure auf und geht in das Gallusaldehydanilin-chlorhydrat vom Schmelzp. 226° über.

0,1436 g Subst.: 7,7 ccm N (20°, 750 mm, 50 Proc. KOH).

$C_{13}H_{11}O_3N$ (229,16) Ber. N 6,11 Gef. N 6,16.

Digitized by Google

Das 3,4-*Dioxybenzalanil* ist bekannt.[1]) Beschrieben sei hier das leicht herstellbare *Protocatechualdehyd-anilin-chlorhydrat.* Dieses Produkt wird auf dieselbe Weise erhalten wie die entsprechende Gallusaldehydverbindung. Feine gelbbraune Nadelbüschel; der Schmelzpunkt liegt bei 231—232°.

0,1815 g Subst.: 0,3874 g CO_2, 0,0840 g H_2O.

$C_{13}H_{14}O_3NCl$ (267,65)	Ber. C 58,31	H 5,27
	Gef. „ 58,23	„ 5,18.

Cl und N wurden qualitativ nachgewiesen.

Malonsaures Gallusaldehydanilin (VIII).

Bei Versuchen, durch Erwärmen des Gallusaldehyds mit Anilin und Malonsäure die entsprechende Acrylsäure zu erhalten, resultierte, wie bereits im theoretischen Teil auseinandergesetzt, ein krystallinisches, stickstoffhaltiges Produkt, welches auf Grund seines Verhaltens als das malonsaure Salz des Gallusaldehydanilins anzusprechen ist. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser und krystallisiert hieraus in feinen, gelben Nadeln, die bei 171° schmelzen. Durch Salzsäure wird es in das Chlorhydrat verwandelt. Sodalösung setzt das Gallusaldehydanilin in Freiheit wie bei dem Chlorhydrat.

0,1827 g Subst.: 0,3906 g CO_2, 0,0832 g H_2O. — 0,1995 g Subst.: 7,85 ccm N (13°, 748 mm, 50 Proc. KOH).

$C_{20}H_{20}O_{12}N_2$ (598,41)	Ber. C 58,18	H 5,05	N 4,69
	Gef. „ 58,32	„ 5,10	„ 4,72.

Die entsprechende Protocatechualdehydverbindung wird analog aus Protocatechualdehyd, Malonsäure und Anilin erhalten. Sie schmilzt bei 173°.

0,1518 g Subst.: 0,3417 g CO_2, 0,0684 g H_2O. — 0,1266 g Subst.: 5,1 ccm N (21°, 760 mm, 50 Proc. KOH).

$C_{20}H_{20}O_{10}N_2$ (566,41)	Ber. C 61,47	H 5,34	N 4,95
	Gef. „ 61,41	„ 5,04	„ 4,68.

3,4,5-Trioxyzimtsäure.

Die Säure wurde nach der von Knoevenagel angegebenen Methode zur Synthese substituierter Acrylsäuren dargestellt. Die Synthese gelang sowohl bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak, wie besonders bei Anwendung von Piperidin.

1,7 g Gallusaldehyd, 1,1 g Malonsäure und 0,8 g Piperidin (je 1 Mol) wurden in 25 ccm Alkohol gelöst, filtriert und die klare, gelbbraune Lösung in einer Glasschale auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Verdampfen des Alkohols blähte sich die dickflüssig gewordene Masse unter Kohlensäureentwicklung

[1]) Pauly und Lockemann, B. 43, 1814 (1910).

Digitized by Google

stark auf. Unter öfterem Umrühren wurde noch etwa $^1/_2$ Stunde lang erwärmt und, nachdem die Kohlensäureentwicklung nachgelassen hatte, 15 ccm Wasser hinzugefügt. Zu langes Erhitzen beeinträchtigt erheblich die Ausbeute. Die warme Lösung wurde mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und 1 Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur beiseite gestellt. Nach völligem Erkalten hatte sich der Schaleninhalt in einen gelblichen Krystallbrei verwandelt. Es wurde filtriert, die Krystalle wurden mit kaltem Wasser gewaschen und unter Zusatz von Kohle aus heißem Wasser umkrystallisiert. Nach zweimaliger Umkrystallisation wurden feine farblose Nadeln erhalten, die bei 207—208° unter Zersetzung schmolzen. Die so gewonnene Säure enthielt 1 Mol Krystallwasser, welches im Trockenschrank bei 120° abgegeben wurde. Das wasserfreie Produkt hat eine lichtgelbe Farbe.

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurde ein Produkt verwandt, das einen Tag lang im Schwefelsäure-Exsiccator gelegen hatte.

0,5734 g Subst. verloren, bei 120° bis zur Konstanz getrocknet, 0,0473 g an Gewicht.

$C_9H_8O_5 + H_2O$ (214,16) Ber. H_2O 8,41 Gef. H_2O 8,25.

Die Synthese der Säure gelingt auch, wenn an Stelle des Piperidins alkoholisches Ammoniak verwendet wird. Jedoch sind hierzu 2 Mol NH_3 erforderlich, und die Ausbeute ist geringer. Bei Anwendung von Piperidin beträgt die Ausbeute an reinem Produkt durchschnittlich 50 Proc. der theoretischen Menge.

Die Trioxyzimtsäure löst sich in Sodalösung unter Aufbrausen auf und fällt nach Ansäuern der gelben Lösung mit verdünnter Schwefelsäure unverändert wieder aus.

Sie ist leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Aceton, weniger leicht in Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff, ziemlich schwer in Äther, Essigester und kaltem Wasser und unlöslich in Chloroform, Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff.

Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Die farblose wäßrige Lösung gibt zum Unterschied vom Gallusaldehyd und den Gallussäurederivaten keine typische Reaktion mit Eisenchlorid. In 5 ccm einer kaltgesättigten Lösung erzeugt ein Tropfen Eisenchloridlösung eine olivgrüne Färbung, die aber beim Verdünnen verschwindet. Ammoniakalische Silberlösung wird durch die wäßrige Lösung der Säure sofort reduziert, Fehlingsche Lösung erst in der Wärme. Bleiacetatlösung erzeugt ebenso wie beim Gallusaldehyd einen gelben, amorphen, voluminösen Niederschlag.

Digitized by Google

Eine charakteristische Reaktion gibt Kaliumcyanidlösung. Es entsteht eine schöne carminrote bis violette Färbung, die allmählich verblaßt und schließlich in ein schwaches Gelbgrün übergeht. Beim Umschütteln oder bei Zusatz von Wasser erscheint die ursprüngliche carminrotviolette Farbe wieder.

Zur Analyse wurde ein wasserfreies, gelbliches Präparat benutzt.

0,1834 g Subst.: 0,3698 g CO_2, 0,0690 g H_2O.

$C_9H_8O_5$ (196,11)	Ber. C 55,10	H 4,11
	Gef. „ 55,01	„ 4,21.

Trimethoxyzimtsäuremethylester.

2,1 g Trioxyzimtsäure wurden mit 5 g (4 Mol) Dimethylsulfat übergossen und unter kräftigem Schütteln 20 ccm (4 Mol) 2 n-Natronlauge in kleinen Portionen hinzugefügt. Das Gemisch nahm eine tiefbraune Farbe an. Es wurde etwas erwärmt und bei einer Temperatur von 50—60° noch zweimal je 1 g Dimethylsulfat und unter weiterem Schütteln soviel Natronlauge hinzugefügt, daß die Flüssigkeit schließlich dauernd alkalisch reagierte. Inzwischen hatte sich eine ölige, zähe Masse abgeschieden, die in Klumpen auf der durchsichtig gewordenen Flüssigkeit lag. Die abgeschiedene Masse wurde auf Ton mit Wasser gewaschen und abgepreßt. Hierbei erstarrte sie langsam zu Krystallen, welche in Alkohol mit Zusatz von Kohle gelöst wurden. Nach einiger Zeit wurde filtriert und das klare Filtrat mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, worauf der Trimethoxyzimtsäuremethylester in schwach gelb gefärbten Krystallblättchen ausfiel. Der Schmelzpunkt war 91—91,5°. Das Produkt stimmte in seinen Eigenschaften überein mit dem von Gadamer[1]) durch Methylierung der Sinapinsäure erhaltenen Methylsinapinsäuremethylester.

Säure. 0,5 g Ester wurde mit 2 ccm $^n/_1$-alkoholischer Kalilauge einmal aufgekocht. Hierauf wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und filtriert. Beim Erkalten krystallisierten lange, farblose Nadeln aus, die bei 124° schmolzen. Das Produkt war identisch mit der von Gadamer (a. a. O.) und Mauthner[2]) beschriebenen 3,4,5-Trimethoxyzimtsäure.

Triacetyl-3,4,5-trioxyzimtsäure. Die Acetylierung der Trioxyzimtsäure bereitete erhebliche Schwierigkeiten. Die beste

[1]) B. **30**, 2331 (1897); Arch. d. Ph. **235**, 109 u. 570 (1897).
[2]) B. **41**, 2530 (1908).

Digitized by Google

Ausbeute wurde nach folgender Arbeitsweise erhalten. 1 g Trioxyzimtsäure wurde in 5 g Essigsäureanhydrid suspendiert, mit 0,1 g Zinkchlorid versetzt und 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die erkaltete Lösung wurde in eiskaltes Wasser gegossen und das abgeschiedene Öl sofort ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde sorgfältig mit Wasser ausgewaschen, einige Minuten lang mit geglühtem Natriumsulfat beiseite gestellt und filtriert. Nach Abdunsten des Äthers im Vakuum blieb eine ölige, schlecht krystallisierende Masse zurück, die in Eisessig gelöst wurde. Auf Zusatz von wenig warmem Wasser begann die Abscheidung farbloser Nadeln, die nochmals in Chloroform gelöst und hieraus mit Petroläther gefällt wurden. Schmelzp. 168°.

0,2014 g Subst.: 0,4106 g CO_2, 0,0813 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O_8$ (322,19) Ber. C 55,89 H 4,38
Gef. „ 55,62 „ 4,52.

Bromierung der Trioxyzimtsäure.

1 g Trioxyzimtsäure wird in 5 ccm Eisessig suspendiert und allmählich eine Lösung von 1 g (2 Mol) Brom in 5 ccm Eisessig hinzugefügt. Die Farbe verschwindet anfänglich sofort, und es findet reichliche Entwicklung von Bromwasserstoff statt. Gleichzeitig tritt Lösung ein. Bei etwaigem Überschuß an Brom färbt sich die Lösung dunkelbraun. Der größere Teil des Eisessigs wird bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum verdunstet und die übrigbleibende Flüssigkeit einen Tag lang im offenen Gefäß beiseite gestellt. Es scheiden sich derbe, farblose, rechteckige Tafeln aus, die auf Ton abgepreßt und in heißem Wasser gelöst werden. Hieraus krystallisieren dünne farblose Nadeln, die bei 186—187° schmelzen. Zur Analyse wurde ein bei 100° im Trockenschrank getrocknetes Produkt verwendet.

0,2803 g Subst.: 0,2963 g AgBr.

$C_9H_6O_5Br_2$ (353,93) Ber. Br 45,16 Gef. Br 44,98.

Das *Triacetat der Dibromsäure* wird auf dieselbe Weise erhalten wie die Triacetyltrioxyzimtsäure. Aus verdünnter Essigsäure krystallisiert sie in länglichen achtseitigen Täfelchen, die bei 183° schmelzen.

0,2123 g Subst.: 0,1651 g AgBr.

$C_{15}H_{12}O_8Br_2$ (480,01) Ber. Br 33,3 Gef. Br 33,1.

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

Über Diosphenol und homologe Verbindungen[1]);

von *O. Wallach.*

(Mitbearbeitet von *Albert Weißenborn.*)

[Abhandlung CXXVII.]

(Eingelaufen am 18. März 1924).

Vor längerer Zeit habe ich eine Mitteilung über eine Methode veröffentlicht, die es erlaubt, Cyclohexanone in Cyclopentanone überzuführen.[2]) Sie beruht darauf, daß man Dibromide cyclischer Sechsringketone mit Kali behandelt. Dabei entstehen, als erstes faßbares Reaktionsprodukt, Verbindungen der Zusammensetzung $C_nH_{2n-4}O_2$, denen also die Bruttoformel cyclischer Diketone zukommt, die sich aber nur insofern wie 1,2-Diketone verhalten, als sich aus ihnen bei weiterem Erwärmen mit Kali α-Oxysäuren bilden, die ihrerseits zu Cyclopentanonen oxydierbar sind. Das übrige Verhalten der Verbindungen läßt sich eher mit dem *ungesättigter Oxyketone* vereinen, obgleich auch gegen diese Auffassung anfangs Bedenken erhoben werden konnten.[3])

Um die in Betracht kommenden Fragen zu klären, haben wir die früheren Versuche fortgesetzt, und zwar in erster Linie nach Gesichtspunkten, die am einfachsten an folgendem Paradigma zu erläutern sind.

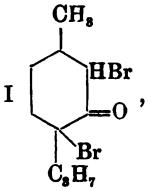
Der s. Z. nachgewiesene Übergang sowohl von *Menthondibromid* (I) als auch von *Tetrahydrocarvondibromid* (II) in *Diosphenol* (Buccocampher), dessen Formel (III) durch neue Versuche (von denen nachher die Rede sein wird) als ganz sicher gestellt gelten muß, setzt voraus, daß die Reaktion durch ein und dasselbe *Zwischenglied* führen muß.

[1]) Kurze Mitteilung ist veröffentlicht in den Nachr. der Ges. d. Wiss., Göttingen 1923, 85.

[2]) A. 414, 296 (1916).

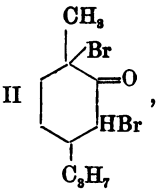
[3]) A. 414, 302 ff. (1916).

Digitized by Google



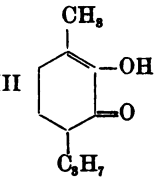
I

Menthondibromid



II

Tetrahydrocarvon-dibromid



III

Diosphenol

Es war deshalb anzustreben, den Gang der Reaktion schrittweis zu verfolgen und zunächst die Fragen zu beantworten: 1. Sind in den Dibromiden die beiden Bromatome gleich fest gebunden, oder reagiert das eine schneller als das andere unter primärer Entstehung einer monobromierten Substanz? 2. Wird die Reaktion durch Austausch von Brom gegen ein Radikal (bei Anwesenheit von Kali durch OH) eingeleitet, oder wird im ersten Schritt Brom als Bromwasserstoff abgespalten? Der Versuch beantwortet diese Fragen dahin, daß, wie zu erwarten war, in den beiden isomeren Bromiden das *tertiär* gebundene Bromatom viel beweglicher ist, als das sekundär gebundene und daß weiter — unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen — der erste Schritt der Reaktion sich unter Austausch des in tertiärer Stellung befindlichen Bromatoms gegen Radikale vollzieht und *nicht* unter Abspaltung von Bromwasserstoff.

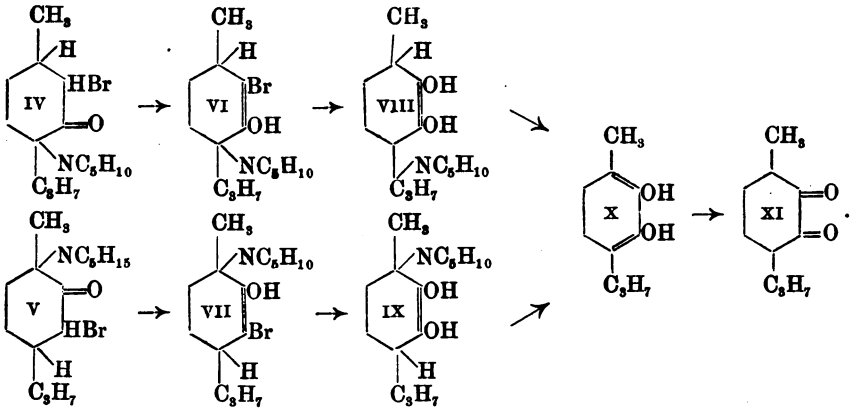
Diese Folgerungen ergeben sich aus folgenden Tatsachen: Leitet man in eine methylalkoholische Lösung der Bromide bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniakgas ein, so scheidet sich sofort Bromammonium aus und in Lösung bleiben *monobromierte Amine*, die selbstverständlich verschieden sind, wenn man einerseits vom Menthon, andrerseits vom Tetrahydrocarvon ausging. Diese Amine sind zwar in *saurer* Lösung ziemlich beständig, bei Gegenwart von Alkali dagegen sehr zersetzlich. Schon in Berührung mit verdünnter Natronlauge spalten sie — langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erwärmen — Ammoniak ab, und aus beiden Isomeren entsteht dabei *Diosphenol*. Das Ammoniak kann man durch organische Amine ersetzen und erhält dann, z. B. bei Anwendung von Piperidin[1]),

[1]) Näheres vgl. im experimentellen Teil, in dem gezeigt wird, daß Kali oder Natriumalkoholat auf die Dibromide in analoger Weise einwirkt.

Digitized by Google

beständige, gut krystallisierte, monobromierte Basen (IV und V), die beide beim Kochen mit Alkali unter Abspaltung von Piperidin ebenfalls Diosphenol liefern. Diese Vorgänge kann man in folgender Weise interpretieren:

Die gebromten Ketobasen enolisieren sich zu VI, bzw. zu VII und das nunmehr tertiär gebundene (ursprünglich zweite, aber in sekundärer Bindung befindliche) Bromatom wird jetzt durch Kali leicht herausgenommen und durch Hydroxyl ersetzt (VIII und IX). Spaltet sich nun das Aminradikal mit dem *para*-ständigen Wasserstoffatom ab[1]), so entsteht — unter gleichzeitiger Bindungsverschiebung — die Di-Enolform (X) des zugehörigen *Orthodiketons* (XI), bzw. dessen bevorzugte *Mono-Enolform*, d. i. Diosphenol (III).

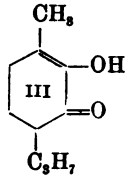


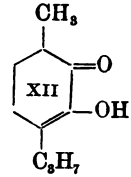
Daß die *Orthodiketone* der cyclischen Hexanone außerordentlich labile Verbindungen sind, die eine so große Neigung zur Enolisierung haben, daß sie *als solche* bisher kaum faßbar

[1]) Diese Auffassung findet ihre Stütze darin, daß aus den *aktiven* gebromten Basen nach der Aminabspaltung stets *inaktives* Diosphenol entsteht. Man muß daher folgern, daß der Verlust der Aktivität seine Ursache darin hat, daß das die Aktivität bedingende Kohlenstoffatom während der Aminabspaltung in die Reaktion einbezogen wird. Für das bei den Versuchen zur Verwendung kommende (aus Carvon dargestellte) Tetrahydrocarvon ist nachweisbar, daß — obgleich es mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthält — dessen Aktivität lediglich durch das am C-Atom 4 stehende (zum Aminrest paraständige) Wasserstoffatom bedingt wird.

Digitized by Google

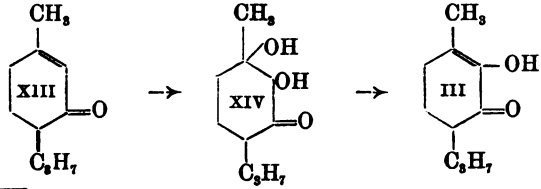
waren, hat sich unzweideutig gezeigt. Vom 1,4-Methyl-isopropyl-cyclo-o-hexandion (XI) sind nun 2 *Mono*-Enolformen ableitbar (III und XII), von denen III identisch ist mit Diosphenol.





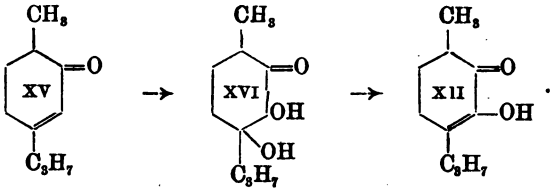
Es entstand daher die Frage, ob die zweite Form (XII) überhaupt nicht existenzfähig, oder ob sie *unter den bisher eingehaltenen Versuchsbedingungen* so labil ist, daß sie sich schnell zur anderen Enolform (also zu Diosphenol) isomerisiert. Daß das Enol XII zwar herstellbar ist, aber die letzterwähnte Eigenschaft tatsächlich zeigt, dafür hat sich der experimentelle Beweis führen lassen, und zwar auf Grund einer neuen, die angenommene *Konfiguration des Diosphenols eindeutig festlegenden Synthese*, bei der einerseits vom *Δ'-Menthenon-3* (XIII), andererseits vom *Carvenon*, d. i. *Δ^3-Menthenon-2* (XV) ausgegangen wurde.

Oxydiert man nämlich *Δ'-Menthenon-3* mit kalter verdünnter Kaliumpermanganatlösung, so erhält man das Dioxyketon (XIV), das bei der Wasserabspaltung (vgl. experimentellen Teil) leicht und so vollständig in Diosphenol übergeht, daß die Methode als eine brauchbare *Darstellungsmethode* für diese Verbindung gelten kann.[1]) Unterwirft man *Carvenon* unter entsprechenden Bedingungen der Oxydation, so entsteht das Dioxyketon XVI, das bei vorsichtiger Wasserabspaltung (unter Ausschluß von Alkali) das mit Diosphenol *isomere* Enol XII gibt. Dieses Enol ist, im Unterschied von Diosphenol, *flüssig*. Wird es aber bei Gegenwart von Alkali der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, so bekommt man sogleich krystallisierendes Diosphenol (III).



[1]) Über die Verallgemeinerung dieser Methode zwecks Gewinnung analog gebauter Substanzen vgl. nachher.

Digitized by Google



Das läßt sich zwanglos nur so erklären, daß das Enol XII bei Gegenwart von Alkali sich durch das Orthodiketon XI hindurch in die stabilere Enolform III, d. i. in Diosphenol, verschiebt.

Nachdem diese Tatsachen festgestellt waren, blieb noch übrig, das bis dahin nur hypothetische *Orthodiketon* XI wenigstens in einer charakteristischen Verbindungsform festzulegen. Das ist durch Darstellung seines leicht erhältlichen, gut krystallisierenden und beständigen, bei 197° schmelzenden *Dioxims* gelungen. Über die dabei einzuschlagenden Methoden wird im experimentellen Teil berichtet werden.

Die Reaktionsfolgen, die an den eben besprochenen Beispielen zunächst studiert wären, hatten nun einen Einblick eröffnet in die Bildungsweise, die Konstitution und das Verhalten der Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2$, deren Entstehen aus den Dibromiden der einfachsten Cyclohexanone a. a. O. beschrieben worden ist. Die Ansicht daß sie als Homologe des Diosphenols aufzufassen sind, ist schon früher zur Geltung gekommen, sie sind *Mono-Enolformen der zugehörigen, als solche scheinbar nicht oder nur in besonderen Fällen existenzfähigen cyclischen Orthodiketone.* Diese *ungesättigten 1,2-Monooxy-ketone* sollen im folgenden, der Kürze wegen, fortan ganz allgemein *als Diosphenole bezeichnet werden.*

Diese *Diosphenole* sind alle dadurch charakterisiert, daß sie reduzierend wirken, sich mit Ferrichlorid tiefdunkel färben und daß sie bei Gegenwart von überschüssigem Alkali mit Hydroxylamin in Berührung mit großer Leichtigkeit *in die Dioxime der zugehörigen Orthodiketone* überführbar sind.

Diese Dioxime sind meist gut krystallisierende Verbindungen von hohem Schmelzpunkt, die in Wasser mehr oder weniger löslich sind und ein höchst charakteristisches Verhalten zeigen, das u. a. auch für ihren Nachweis selbst dann dienen kann, wenn sie nur in Spuren vorliegen.

Digitized by Google

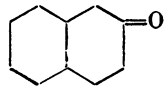
Sie geben nämlich *Komplexverbindungen* mit den Metallen der 8. Gruppe des periodischen Systems, unter denen sich die des *Nickels* durch Schwerlöslichkeit und intensiv *rote* oder, in manchen Fällen, *orange* Farbe auszeichnen. Dies Verhalten entspricht ganz dem, das bekanntlich schon vor längerer Zeit[1]) Tschugaeff für die Alkylderivate des *Glyoxims*

$$\begin{matrix} HC:NOH \\ | \\ HC:NOH \end{matrix}$$

beobachtet hat und das ihn dazu führte, das *Dimethylglyoxim* zum Zweck quantitativer Abscheidung von Nickel zu empfehlen und in die analytische Chemie einzuführen. Es ist nun ersichtlich, daß die *Dioxime* der *cyclischen Orthodiketone*, z. B. das des *o-Cyclohexandions*,

$$\begin{matrix} CH_2CH_2C:NOH \\ | \quad\quad | \\ CH_2CH_2C:NOH \end{matrix} \qquad \text{XVII}$$

als *Ringhomologe des Glyoxims* aufgefaßt werden können. Man konnte daher von vornherein ein entsprechendes Verhalten erwarten. Inwiefern als *Reagens auf Nickel* das leicht und ausgiebig gewinnbare, in Wasser lösliche Dioxim des *Ortho-cyclohexandions* dem Reagens von Tschugaeff noch wesentlich überlegen ist, wird im praktischen Teil besprochen werden. Es liegt auf der Hand, daß die neuen cyclischen Dioxime in mannigfacher Weise, z. B. auf dem Wege der Reduktion, abwandelbar sind. Über nach dieser Richtung bereits begonnene Versuche wird nachher berichtet werden.

Die vorstehend besprochenen Ermittlungen erstreckten sich zunächst ausschließlich auf cyclische *Sechsringketone*. Es war nicht ohne Interesse, festzustellen, ob geeignete *bicyclische* Ketone sich entsprechenden Reaktionsfolgen würden unterwerfen lassen. Als ein sehr erwünschtes Material für Prüfung dieser Frage bot sich das *Dekahydro-β-naphthon*  $C_{10}H_{16}O$, das aus β-Naphthol auf dem Wege der katalytischen Reduktion dargestellt werden kann. Für die Überlassung des wertvollen Materials sind wir der Firma J. D. Riedel zu be-

[1]) ZAng. **46**, 144 (1905); B. **39**, 2692, 3382 (1906).

Digitized by Google

sonderem Dank verpflichtet. Aus den weiter unten mitzuteilenden experimentellen Daten wird ersichtlich werden, daß durch sein Dibromid hindurch auch das Dekahydro-β-naphthon sich in ein *Diosphenol* $C_{10}H_{14}O_2$ überführen läßt, das im physikalischen und chemischen Verhalten den Diosphenolen der monocyclischen Ketone durchaus ähnelt. Dies *bicyclische Diosphenol* läßt sich beim Erhitzen mit Kali in eine α-Oxysäure abwandeln, die bei der Oxydation *Hydrindon* $C_9H_{14}O$ liefert. Man kann also auch in diesem Fall das die Ketogruppe tragende Sechsringsystem zu einem Fünfring abbauen.

Umsetzung der Dibromide aus Menthon und Tetrahydrocarvon mit Ammoniak und Aminen.

Wird *Menthondibromid* (*2,4-Dibrommenthon-3*), Schmelzp. 79—80°, in Methylalkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniakgas in die Lösung eingeleitet, so scheidet sich Ammoniumbromid krystallinisch aus. Es wurde davon abfiltriert und durch das Filtrat, um überschüssiges Ammoniak und Alkohol zu entfernen, ein Luftstrom gesaugt: Der Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und die saure Lösung mit Äther ausgezogen, um neutrale Produkte zu entfernen. Die saure Lösung wurde nun vorsichtig neutralisiert und wieder ausgeäthert. In den Äther geht ein *bromhaltiges Amin* von eigentümlichem basischen Geruch, das ein in Wasser lösliches sirupöses Chlorhydrat gibt. Die sauren Lösungen der Base sind ziemlich beständig. Macht man diese aber aus sauren Lösungen mit Alkali frei, so zerfällt sie, bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen schnell unter Bildung von *Diosphenol*, das durch Destillation mit Wasserdampf übergetrieben werden kann und alsbald in festem Zustand sich abscheidet.

Statt das Menthondibromid durch längeres Schütteln mit Alkali in Diosphenol überzuführen, kann man also auch den oben beschriebenen Weg einschlagen, um diese Umwandlung des Dibromids zu bewerkstelligen.

Ganz analog verliefen die Reaktionen, wenn an Stelle von Ammoniak für die Umsetzung andere *Amine* (wie Diäthylamin, Benzylamin, Cyclohexylamin) in Anwendung kamen. Es ent-

Digitized by Google

standen in allen Fällen gebromte Basen, die sich beim Erwärmen mit Natronlauge unter Abspaltung des zur Verwendung gekommenen Amins und gleichzeitiger Entstehung von Diosphenol zersetzten.

Analytisch gut festgelegt konnte der Reaktionsverlauf werden, als zu den Umsetzungen *Piperidin* und *Anilin* zur Verwendung kam.

2 g Menthondibromid wurden in 10 ccm Methylalkohol gelöst und (unter sorgfältiger Vermeidung eines Überschusses der Base) 2 Mol. *Piperidin* hinzugefügt. Die Lösung wurde kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Es scheiden sich bald schöne Krystallnadeln aus, die mit Wasser gut ausgewaschen werden. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder aus Äther erhält man das Präparat in Form von Nadeln oder dicken Prismen vom Schmelzp. 127—128°.

0,1710 g Subst.: 0,3558 g CO_2, 0,1318 g H_2O.

$C_{15}H_{26}OBrN$	Ber. C 56,94	H 8,29
	Gef. „ 56,74	„ 8,62.

Die Verbindung ist in verdünnter Schwefelsäure löslich und aus der Lösung durch Ammoniak wieder fällbar. Beim Kochen mit Natronlauge (unter Zusatz von etwas Alkohol) spaltet sie Piperidin ab, unter Entstehung von Diosphenol. Wegen der Schwerlöslichkeit und des hohen Schmelzpunkts des Präparats verläuft die Spaltung aber nicht so glatt, wie bei Verwendung der oben erwähnten Amine. Das gilt in noch höherem Maße von einem anderen wohlcharakterisierten Amin, nämlich dem *Anilid.*

Wird Menthondibromid unter den eben bei Verwendung von Piperidin beschriebenen Bedingungen mit 2 Mol. *Anilin* in Umsetzung gebracht, so erhält man farblose, in Alkohol nicht ganz leicht lösliche Nadeln, die man gut aus Aceton umkrystallisieren kann. Sie zeigen aber keinen glatten Schmelzpunkt, da sie sich oberhalb 180° unter Bräunung zersetzen.

0,2549 g Subst.: 0,1477 g AgBr.

$C_{16}H_{22}NOBr$	Ber. Br 24,66	Gef. Br 24,66.

Tetrahydrocarvondibromid (1,3-Dibrommenthon-2) wurde sowohl in seiner *aktiven* Modifikation, Schmelzp. 80—81°[1]), als in

[1]) A. 414, 350 (1916).

Digitized by Google

der *inaktiven*, Schmelzp. 66—67°[1]), unter genau denselben Bedingungen mit Ammoniak und mit Aminen in Umsetzung gebracht, wie es eben in bezug auf das Menthondibromid angegeben worden ist. Die Erscheinungen waren ganz entsprechend. Es entstehen zunächst monobromierte Amine, die sich beim Erwärmen mit Alkali, unter Abspaltung der angewandten Base, zu Diosphenol umsetzen.

Auch hier führte die Umsetzung der Dibromide mit *Piperidin* besonders leicht zu krystallisierten Produkten.[2])

Das *aktive* Dibromid gab ein *Monobrompiperidid* vom Schmelzp. 115—116°.

0,1046 g Subst.: 0,0625 g AgBr.

$C_{15}H_{26}OBrN$ Ber. Br 25,28 Gef. Br 25,19.

Das *inaktive* Piperidin schmolz auch bei 115—116° und ist durch den Augenschein vom aktiven nicht zu unterscheiden. Ein Gemisch beider Präparate zeigte aber eine Schmelzpunktsdepression von 10°.

0,1813 g (inaktiv) Subst.: 0,1081 g AgBr. Gef. Br 25,37.

Früher wurde beobachtet[3]), daß, wenn man die Dibromide aus Menthon und aus Tetrahydrocarvon mit *Natriummethylatlösungen* erwärmt, Produkte entstehen, die sich durch einen eigenartigen Geruch auszeichnen. In beiden Fällen wurde das Auftreten von Diosphenol nachgewiesen. Auch der durch fraktionierte Destillation damals abgeschiedene, zwischen 242 und 244° siedende und analysierte Anteil (a. a. O. S. 349) war zweifellos nichts anderes als durch geringe Verunreinigungen flüssig gehaltenes Diosphenol, das sich nach den nun gesammelten Erfahrungen besonders leicht bilden wird, wenn die angewandte Natriummethylatlösung nicht ganz wasserfrei war.

Eine erneute Untersuchung hat klargestellt, daß auch bei der Umsetzung der Dibromide mit *Natriummethylat* zunächst

[1]) A. **414**, 351 (1916).

[2]) Solche ließen sich auch z. B. bei Anwendung von *Diäthylamin* erzielen. Die monogebromten Basen kann man von nichtbasischen Verunreinigungen befreien, wenn man sie in verdünnter Schwefelsäure löst und die filtrierte Lösung mit Ammoniak vorsichtig neutralisiert. Der Gegenstand ist nicht näher verfolgt.

[3]) A. **414**, 348, 357 (1916).

Digitized by Google

monobromierte Verbindungen entstehen. Ob der beobachtete Geruch auf die Entstehung solcher Verbindungen, oder etwa auf die bromfreien Methyläther zurückgeführt werden muß, mag dahingestellt bleiben. Hier soll nur die Beobachtung mitgeteilt werden, daß bei der Umsetzung von inaktivem 1,3-Dibrommenthanon-2 mit Natriummethylat unter bestimmten Bedingungen eine schön krystallisierte Verbindung isoliert werden konnte, die als *Oxy-1-brom-3-menthanon-2* angesprochen werden muß. Diese Verbindung entstand bei folgendem Verfahren:

1 At. Natrium wurde in möglichst wenig Methylalkohol gelöst und mit einer methylalkoholischen Lösung von 1 Mol. i-Dibromtetrahydrocarvon in Umsetzung gebracht. Der Methylalkohol wurde dann durch gelinde Erwärmung auf dem Wasserbad verdunstet und durch den Bromnatrium haltenden Rückstand Wasserdampf geleitet. Dieser führte ein nach Cedernholz riechendes Öl über, das abgehoben, getrocknet und längere Zeit sich selbst überlassen wurde. Es schieden sich dann gut ausgebildete Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 92° schmolzen.

0,1533 g Subst.: 0,2711 g CO_2, 0,0952 g H_2O. — 0,1329 g Subst.: 0,0960 g AgBr.

$C_{10}H_{17}O_2Br$	Ber. C 48,18	H 6,88	Br 32,09
	Gef. „ 48,23	„ 6,95	„ 30,74.

Beim Erwärmen mit Alkali spaltet die Verbindung Diosphenol ab. Daß sie freies Hydroxyl enthält, geht aus ihrem Verhalten gegen Essigsäureanhydrid hervor. Beim Kochen mit diesem entsteht daraus eine nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol in Nädelchen erhältliche, bei 155° schmelzende *Acetylverbindung.*

0,1078 g Subst.: 0,0700 AgBr.

$C_{12}H_{19}O_3Br$ Ber. Br 27,46 Gef. Br 27,63.

Neue Synthese des Diosphenols (Buccocamphers) **aus Menthenon und aus Carvenon.**

4,2 g Menthenon wurden mit dem gleichen Volum Aceton verdünnt, auf 0° abgekühlt und unter Umrühren eine 1—2-proc. Lösung von Permanganat (berechnet auf Abgabe von 1 Atom Sauerstoff) unter fortgesetzter Kühlung in kleinen Portionen hinzugegeben. Nach beendeter Reaktion wird (um die Ab-

Digitized by Google

scheidung von kolloidal gelöstem Permanganat zu befördern) kurze Zeit erwärmt und vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert. Das fast neutrale, mit Ferrichlorid sich gar nicht färbende Filtrat wirkt stark reduzierend auf Fehlingsche Lösung und auf Merkurichlorid. Es enthält also die erwartete Triose, auf deren Isolierung in reinem Zustand einstweilen verzichtet wurde. Wird nun die Flüssigkeit direkt oder besser nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so geht sehr schnell bald erstarrendes *Diosphenol* über. Die direkte Ausbeute daran betrug (ohne Berücksichtigung der im Destillationswasser gelösten Mengen) schon etwa 50 Proc. Wenn es darauf ankommt, sich schnell kleinere Mengen dieses Präparats zu beschaffen, so ist diese Gewinnungsmethode der aus dem Dibromid des Menthons noch vorzuziehen.

Für eine Charakterisierung des Diosphenols ist das *Phenyl-urethan* recht geeignet. Über diese Verbindung liegen bereits Angaben vor. Semmler und Mc Kenzie[1]) gaben (ohne analytische Belege) an, daß sie bei 41° schmilzt, wogegen Asahina und Mituhori[2]) den Schmelzpunkt bei 113° fanden. Wir können den Befund der Letztgenannten als den richtigen bestätigen. Wenn man unter Ausschluß jeder Feuchtigkeit bei 83° schmelzendes Diosphenol und Phenylisocyanat zu gleichen Molekülen mischt und kurze Zeit auf Wasserbadtemperatur erwärmt, so tritt sehr schnell Vereinigung ein. Es entsteht eine dickflüssige Masse, die beim Anrühren mit Ligroin schnell zum Erstarren zu bringen ist. Man kann das Präparat beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder aus Aceton in durchsichtigen, bei 113—114° schmelzenden Krystallen erhalten.

0,0812 g Subst.: 0,2129 g CO_2, 0,0530 g H_2O.

$C_{17}H_{21}O_3N$	Ber. C 71,04	H 7,37
	Gef. „ 71,51	„ 7,30.

Wenn man nun *Carvenon* (Δ^3-Menthenon-2) entsprechenden Umformungen unterwirft, wie sie sich, wie eben gezeigt, beim Δ^1-Menthenon-3 leicht verwirklichen lassen und dabei zu dem gewöhnlichen Diosphenol (III) führen, so sollte man, wie im Eingang der Abhandlung schon erörtert ist, zu der isomeren Verbindung XII kommen.

Die Oxydation des *Carvenons* mit Permanganat ist bekanntlich schon vor langer Zeit von Tiemann durchgeführt worden[3]), aber unter Verhältnissen, die zu einer Ringsprengung

[1]) B. 39, 1160 (1906).
[2]) J. pharm. of Soc. Japan, April 1922.
[3]) B. 31, 2889 (1899).

Digitized by Google

führten. Wird Carvenon unter den für die Oxydation des Δ^1-Menthenon-3 eben angegebenen Bedingungen der Oxydation unterworfen, wobei nur sorgsam darauf zu achten ist, daß die Flüssigkeit möglichst neutral bleibt, so entsteht die Triose (XVI). Erwärmt man diese mit verdünnter Schwefelsäure, so geht bei der Destillation ein *Öl* über, das die Diosphenolreaktion mit Ferrichlorid gibt. Die ausgeätherte und über Natriumsulfat getrocknete Verbindung wurde durch mehrfache Destillation im Vakuum gereinigt. Auch nach dem Abkühlen und Animpfen mit krystallisiertem, bei 83° schmelzendem Diosphenol erstarrte sie nicht. Sie löste sich in Natronlauge beim schwachen Erwärmen mit gelbroter Farbe. Wurde nun die erkaltete alkalische Lösung angesäuert, so fiel sehr schnell bei 82—83° erstarrendes Diosphenol aus. Daher bekommt man das krystallisierte Produkt sofort, wenn man das bei der Oxydation des Carvenons erhaltene Ketoglycol aus alkalischer Lösung direkt der Destillation unterwirft. Ebenso erhält man *dasselbe Dioxim* (vgl. unten), sei es, daß man das aus Menthenon oder auch Carvenon dargestellte ungesättigte Oxyketon in alkalischer Lösung mit Hydroxylamin behandelt.

Die Verschiedenheit des festen und des flüssigen Diosphenols geht auch aus ihrem ganz verschiedenen Verhalten gegen *Phenylisocyanat* hervor. Während das erstere damit leicht in das oben erwähnte bei 113—114° schmelzende Phenylurethan überführbar ist, entsteht diese Verbindung aus dem *flüssigen* nicht. Bei einem Versuch gelang es, auch hier zu einer krystallisierten Verbindung zu gelangen, die aus Alkohol in gut ausgebildeten Krystallen vom Schmelzp. 165—166° erhalten wurde. Die Substanz ist schwer verbrennbar. Aus dem Durchschnitt mehrerer Analysen berechneten sich Zahlen, die auf eine Verbindung $C_{17}H_{21}O_3 + H_2O$ stimmten. Das wäre also das Hydrat eines Phenylurethans.

Die Analyse des *flüssigen*, sehr stark mit Ferrichlorid reagierenden *Diosphenols* ergab:

0,1551 g Subst.: 0,4076 g CO_2, 0,1390 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_2$	Ber. C 71,37	H 9,59
	Gef. „ 71,86	„ 10,03.

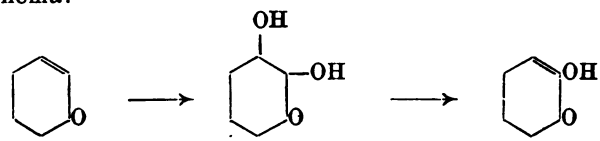
Danach ist wohl nicht zu bezweifeln, daß die flüssige Verbindung das *Δ^3-Oxy-3-menthenon-2* vorstellt, deren Verwandlung

Digitized by Google

in das isomere Δ^1-Oxy-1-menthenon-3 durch das zugehörige Diketon hindurchgeht, wie weiter oben erörtert worden ist.

Verallgemeinerung der vorstehend beschriebenen, für Gewinnung des gewöhnlichen Diosphenols $C_{10}H_{16}O_2$ angewandten Methode. Darstellung homologer Diosphenole aus Cyclohexenonen.

Nachdem sichergestellt ist, daß die aus den Dibromiden *gesättigter* Cyclohexanone dargestellten und a. a. O. teilweise schon beschriebenen Verbindungen als die *Mono-Enol-formen der zugehörigen Orthodiketone* aufgefaßt werden müssen, ergab sich die Möglichkeit, diese Substanzen ganz allgemein aus den Δ^1-*ungesättigten* Ketonen, wie solche u. a. nach der schönen Methode von Knoevenagel[1]) synthetisch gewinnbar sind, gemäß dem Schema:



darzustellen.

Das hat sich, wie weiter unten an einigen Beispielen gezeigt werden wird, gut verwirklichen und zeigen lassen, daß eine von Harries[2]) aus dem Δ^1-Methyl-1-cyclohexenon-2 auf oxydativem Wege bereits gewonnene Verbindung $C_7H_{10}O_2$ völlig identisch ist mit der Substanz, die früher von mir durch Umsetzung des krystallisierten Ortho-methylcyclohexanon-dibromids mit Kali dargestellt wurde[3]) (vgl. unten).

Abwandlung von Dekahydronaphton $C_{10}H_{16}O$ in Hydrindon $C_9H_{14}O$.

Durch die Arbeiten von W. Hückel ist festgestellt worden[4]), daß man bei erschöpfender katalytischer Reduktion des β-Naphthols kein ganz einheitliches Produkt erhält, sondern ein stereochemisches Gemisch von zwei Dekahydronaphtonen, bzw. den zugehörigen Alkoholen. Diese Tatsache, sowie die ziemlich mühsame Trennung der Isomeren, war bei Beginn unserer Untersuchung noch nicht bekannt, jedoch war auch

[1]) A. 289, 131 (1895).
[2]) B. 35, 1176 (1902).
[3]) A. 414, 314 (1916).
[4]) Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen 1923.

Digitized by Google

von uns festgestellt worden, daß ein uns von der Firma Riedel freundlichst überlassenes flüssiges Dekahydronaphthon etwas andere physikalische Konstanten aufwies, als ein Präparat, das durch Oxydation mittelst Chromsäure aus gut krystallisiertem, bei 106° schmelzendem Dekahydronaphthol, das wir gleichfalls der genannten Firma verdankten, gewonnen war.

Es wurde gefunden für:

	Kp.	$d_{19°}$	n_D	M
technisch bereitetes Keton:	245—246°	0,9885	1,48746	44,26
aus kryst. Alkohol dargestelltes:	249—250°	1,0055	1,49317	43,95

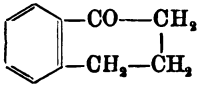
Aus dem technischen Keton konnte bei der Kondensation mit Benzaldehyd unter den bekannten Bedingungen keine krystallisierte Benzylidenverbindung gewonnen werden. Es entstanden nur gelbe harzige Produkte. Dagegen lieferte das aus dem krystallisierten Alkohol dargestellte ganz einheitliche Keton (nach Hückel die trans-Form) eine in kaltem Alkohol schwer lösliche, aus warmem Aceton leicht krystallisierende *Dibenzylidenverbindung* vom Schmelzp. 119—120°.[1])

Unsere Versuche mußten wir zunächst wesentlich auf Verwendung des uns allein in etwas größerer Menge zur Verfügung stehenden technischen Ketons beschränken, das nach Hückels späteren Feststellungen etwa aus 40 Proc. der cis- und 60 Proc. der trans-Modifikation besteht. Das war insofern zulässig, als es uns in erster Linie nur darauf ankam, festzustellen, ob das bei den monocyclischen Ketonen mit Erfolg zur Gewinnung von Diosphenolen eingeschlagene Verfahren auch bei Verwendung des *bicyclischen* Ketons für Darstellung eines entsprechenden Diosphenols geeignet sein würde.

Zwecks Bromierung des vollkommen hydrierten β-Naph-

---

[1]) Beiläufig sei erwähnt, daß sich aus dem lange bekannten Tetrahydro-α-Naphthon



sehr leicht eine aus Aceton sehr schön krystallisierende, fast farblose *Monobenzylidenverbindung* vom Schmelzp. 206—207° erhalten läßt.

0,1600 g Subst.: 0,5099 g CO_2, 0,0877 g H_2O.

$C_{17}H_{14}O$	Ber. C 87,14	H 6,03
	Gef. „ 86,92	„ 6,13.

Digitized by Google

thons wurde so verfahren, daß 1 Teil des Ketons in dem vierfachen Volum Eisessig gelöst und 2 Mol Brom auf einmal hinzugefügt wurden. Das in Wasser gegossene, event. durch Hinzufügen von etwas schwefliger Säure von nicht verbrauchtem Brom befreite Bromierungsprodukt bildete eine ziemlich zähe Flüssigkeit, die keine Krystallisationsneigung zeigte. Die Erscheinungen waren, auch bei der weiteren Verarbeitung, dieselben, sei es, daß man von dem technischen oder dem aus dem krystallisierten Alkohol durch Oxydation gewonnenen Keton ausging.

Das auf die angegebene Weise erhaltene Bromid wurde nun mit 20-proc. Kalilauge durchgeschüttelt. Sein Volum verminderte sich dabei, aber auch nach mehrstündigem Schütteln verblieb ein nicht in Reaktion tretender harziger Rückstand, von dem die alkalische Flüssigkeit abgegossen wurde. Diese wurde nun mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. In das Lösungsmittel gehen, außer dem gleich näher zu beschreibenden Diosphenol, *Säuren*, die der ätherischen Lösung durch Ausschütteln mit Ammoniak entzogen werden können. Diese Säuren sind ein Gemenge von etwas Oxysäure, die als weiteres Umwandlungsprodukt des ursprünglich entstandenen Diosphenols entstanden sein kann, wenig flüssigen, nach Fettsäuren riechenden Produkten und festen *zweibasischen Säuren*, deren Bildung als eine auf Ringsprengung zurückzuführende Nebenreaktion betrachtet werden muß. Aus diesen sauren Anteilen konnte durch Ausziehen mit kochendem Wasser eine in schönen, bei 165° schmelzenden Krystallblättchen sich ausscheidende Säure herausgearbeitet werden.

0,1199 g Subst.: 0,2630 g CO_2, 0,0870 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_4$	Ber. C 59,96	H 8,06
	Gef. „ 59,80	„ 8,12.

Daneben fand sich eine Säure von etwas niedrigerem Schmelzpunkt vor. Es ist nicht zweifelhaft, daß diese Säuren identisch sind mit den Dicarbonsäuren, die Hückel (a. a. O.) bei der Oxydation der verschiedenen Modifikationen des Dekahydro-β-naphthons erhalten hat. Da sie für die von uns zu studierende Reaktion kein Interesse hatten, so sind diese zweibasischen Säuren nicht weiter berücksichtigt worden.

Digitized by Google

Diosphenol $C_{10}H_{14}O_2$ *aus Dekahydro-β-naphthon.*

Die neutralen Produkte der Umsetzung von Dekahydro-β-Naphthon mit Kali können in verschiedener Weise herausgearbeitet werden. Man kann von der durch Ammoniak von sauren Bestandteilen befreiten ätherischen Lösung ausgehen, die nach Entfernung des Äthers neben harzigen Produkten allmählich krystallisierendes Diosphenol hinterläßt, das durch Destillation im Vakuum weiter gereinigt werden kann, oder man kann das direkt erhaltene alkalische Umsetzungsprodukt durch Einleiten von Kohlensäure absättigen und dann die neutralen Verbindungen mit Wasserdampf übertreiben, mit dem sie aber nur schwer flüchtig sind, oder man kann die mit Hilfe von Kohlensäure neutralisierte Flüssigkeit, in der die stärkeren Säuren an Alkali gebunden zurückgehalten werden, direkt ausäthern und nach Entfernung des Äthers dann verfahren, wie schon angegeben.

Man erhält die neutralen Produkte in Form eines nur teilweise erstarrenden Sirups. Werden die Krystalle, zweckmäßig nach Anrühren mit wenig Methylalkohol, abgesaugt und dann aus Alkohol oder Aceton oder warmem Ligroin umkrystallisiert, so erhält man als *Hauptprodukt* aus den genannten Lösungsmitteln stets in charakteristischen, klaren Rhomben herauskommende, ganz farblose Krystalle, die bei 88—89° schmelzen.

0,1756 g Subst.: 0,4620 g CO_2, 0,1312 g H_2O. — 0,1598 g Subst.: 0,4218 g CO_2, 0,1217 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O_2$	Ber. C 72,24	H 8,5
	Gef. „ 71,78, 71,99	„ 8,36, 8,52.

Es liegt also eine Verbindung von der Zusammensetzung des erwarteten *Diosphenols* vor, die auch alle dieser Verbindungsgruppe zukommenden charakteristischen Eigenschaften zeigt. Sie ist in Wasser, wenn auch schwer, löslich. Die Lösungen reduzieren Fehlingsche Lösung und werden durch Ferrichlorid intensiv dunkel gefärbt. Die Dämpfe besitzen einen charakteristischen angenehmen Geruch. Beim Erhitzen mit wäßrigem Kali liefert das Diosphenol eine *α-Oxysäure* (vgl. unten). In Berührung mit zu konzentriertem oder alkoholischem warmem Alkali tritt leicht Verharzung ein. Dagegen löst es sich ohne Veränderung in verdünnter kalter Natronlauge und

Digitized by Google

wird aus solchen Lösungen durch Säuren unverändert wieder ausgefällt.

Wird das Diosphenol vom Schmelzp. 88—89° in überschüssigem wäßrigen Kali gelöst, eine Auflösung von Hydroxylaminchlorhydrat (mindestens das gleiche Gewicht vom angewandten Diosphenol) zugesetzt und so viel Wasser bzw. Alkali hinzugefügt, daß eine klare Lösung entsteht, so hat man nur kurze Zeit (etwa 20 Minuten) auf dem Wasserbad zu erwärmen, um eine vollständige *Oximierung* zu erreichen. Aus der Lösung fällt Kohlendioxyd eine zunächst harzige Masse, die durch Waschen mit wenig sehr verdünntem Alkohol (oder auch Benzol oder Ligroin) von unverändertem Ausgangsmaterial befreit werden kann und aus kochendem Alkohol oder Aceton, dem wenig Wasser hinzugefügt ist, in Form glänzender kleiner Krystallschuppen krystallisiert, die bei 196—197° schmelzen.

0,1077 g Subst.: 0,2409 g CO_2, 0,0805 g H_2O.

$C_{10}H_{16}N_2O_2$	Ber. C 61,18	H 8,22
	Gef. „ 61,00	„ 8,36.

Dieses in Wasser außerordentlich schwer lösliche *Dioxim* gibt in einer am besten durch Zusatz von etwas Alkohol bereiteten Lösung mit *Nickel*salzen eine *hell orange* gefärbte Fällung.

Neben dem oben beschriebenen, in überwiegender Menge entstandenen, bei 88—89° schmelzenden Diosphenol fand sich ein zweites in dem Umsetzungsprodukt aus Dekahydro-β-naphthonbromid und Kali vor. Aus den Krystallfraktionen konnte es bisher leider nur in sehr kleiner Menge isoliert werden, und zwar in Gestalt etwas schwerer löslicher Anteile, die in Säulen oder nadelförmigen Krystallen herauskamen und die nach mechanischer Aussonderung und mehrfachem Umkrystallisieren, zuletzt aus Ligroin, bei 99—100° schmolzen. Auf Grund ihres gleich zu besprechenden höchst charakteristischen Verhaltens ließ sich aber der Nachweis führen, daß von dieser Verbindung, neben der bei 88—89° schmelzenden, auch noch in den nicht zur Krystallisation zu bringenden letzten Mutterlaugen aus dem Umsetzungsprodukt steckt.

Wird dies hochschmelzende Diosphenol nämlich unter den oben angegebenen Bedingungen oximiert, so entsteht ein *Dioxim* das noch schwerer löslich ist und höher schmilzt, als das aus

Digitized by Google

dem bei 88—89° schmelzenden Diosphenol und sich von dessen Dioxim dadurch unterscheidet, daß es mit Nickelsalzen nicht einen hell orange, sondern einen durch ganz enorme Schwerlöslichkeit ausgezeichneten *tiefroten* Niederschlag gibt, dessen Farbe den Komplexverbindungen der Dioxime aus einigen monocyclischen Hexanonen und der Methylglyoxime mit Nickel entspricht.

Mit Hilfe dieser Reaktion kann man die Anwesenheit von Spuren des bei 99—100° schmelzenden Diosphenols in dem bei 88—89° schmelzenden schon entdecken, denn wenn ein Gemisch beider oximiert wird, so macht sich die Anwesenheit des ersteren dadurch bemerklich, daß die Nickelverbindung des entstandenen Dioxims nicht *hell*orange ausfällt, sondern mit einem deutlichen Rotstich. Auf diese Weise läßt sich eben nachweisen, daß in den nicht krystallisierbaren Anteilen unseres Reaktionsproduktes ein Gemisch beider Verbindungen enthalten ist. Wenn man nämlich das Gemisch oximiert hat, so kann man das Oximgemisch auf Grund der viel geringeren Löslichkeit des Oxims aus dem hochschmelzenden Diosphenol durch fraktionierte Krystallisation aus verdünntem Alkohol wenigstens annähernd trennen.

Die bisher ausgeführte Analyse des schwerer löslichen und höher schmelzenden, eine *rote* Nickelverbindnng liefernden Dioxims ergab folgende Werte:

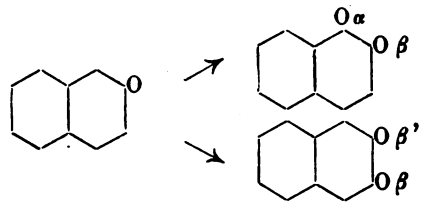
0,1068 g Subst.: 0,2397 g CO_2, 0,0771 g H_2O.

$C_{10}H_{16}N_2O_2$	Ber. C 61,18	H 8,22
	Gef. „ 61,22	„ 8,08.

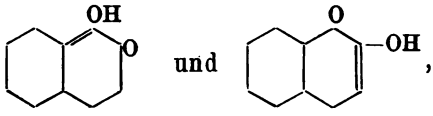
Danach scheint man es mit einem isomeren Diosphenol zu tun zu haben, es könnte sich aber auch um eine wasserstoffärmere Verbindung handeln, die in kleinen Mengen im Ausgangsmaterial gesteckt hat oder die bei der Bromierung entstanden sein könnte. Darüber können nur neue Versuche Aufschluß geben.

Daß an sich bei dem eingeschlagenen Verfahren aus Dekahydro-β-naphthon chemisch isomere Verbindungen auftreten können, wird durch folgende Betrachtung deutlich. Falls unsere Reaktion, wie nach Analogie anzunehmen ist, entsprechend verläuft, wie für andere Fälle erörtert ist, so darf man aus dem Dekahydro-β-naphthon die Entstehung von zwei *Orthodiketonen*, nämlich α,β und β,β' als möglich annehmen:

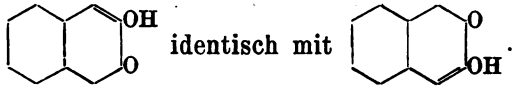
Digitized by Google



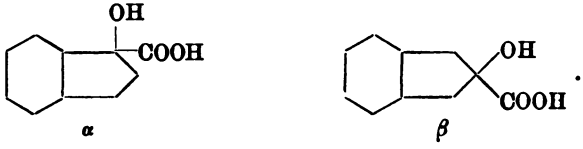
denen wieder untereinander isomere Mono-Enolformen [d. h. also *Diosphenole*] entsprechen, und zwar kann entstehen aus α,β:



aus β,β':



Es ist weiter ersichtlich, daß bei der Benzilsäureumlagerung der beiden verschiedenen Orthodiketone, durch die eine Abwandlung der Diosphenole in α-Oxysäuren, wie weiter oben erörtert worden ist, hindurchgehen muß, unter Ringverengung zwei chemisch isomere *α-Oxysäuren* sich bilden können, von denen die eine OH und CO_2H in der α-Stellung und die andere in der β-Stellung enthält:



Die erste Säure muß bei der Oxydation ein α-Hydrindon und die zweite ein β-Hydrindon liefern.

Was diesbezüglich beobachtet ist, wird aus dem Folgenden hervorgehen.

Überführung des Diosphenols $C_{10}H_{14}O_2$ *zur α-Oxysäure* $C_{10}H_{16}O_3$.

Wie oben schon bemerkt, kann sich die Umwandlung als Nebenreaktion schon beim Schütteln von Hydronaphthondibromid mit Kalilauge bemerklich machen, namentlich wenn zur Unterstützung der Umsetzung etwas erwärmt wird. Besser und ausgiebiger vollzieht sie sich, wenn man das vorher isolierte Diosphenol im

Digitized by Google

Autoklaven mit Kali erhitzt. Dabei darf man weder die Temperatur zu hoch wählen, noch zu lange erhitzen, da sonst in großer Menge amorphe, dunkel gefärbte Nebenprodukte entstehen (siehe auch oben das Verhalten des Diosphenols gegen Alkali). Als geeignetste Versuchsbedingungen für die Umsetzung wurden folgende ermittelt: 1 Teil $C_{10}H_{14}O_2$ wird mit 4 Teilen Kalilauge (1:2) im Autoklaven etwa $^1/_2$ Stunde auf 120—130° erwärmt. Die braungefärbte Lösung wird dann nach dem Verdünnen noch warm durch allmählichen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure *fraktioniert* gefällt. Dabei scheiden sich zunächst die entstandenen gefärbten amorphen Substanzen aus, die schwächere saure Natur besitzen als die entstandene Oxysäure. Von jedem entstandenen Niederschlag wird abgegossen oder abfiltriert und die schließlich hell gewordene Lösung mit Schwefelsäure übersättigt und ausgeäthert. Nach Abdunsten des Äthers scheidet sich die Oxysäure alsbald krystallinisch aus. Durch Auskochen der letzten amorphen Fällungen mit Wasser kann man noch etwas Säure gewinnen. Das so erhaltene Rohprodukt zeigte keinen einheitlichen Charakter. Es enthält *zwei* Säuren, deren eine verhältnismäßig leicht rein zu erhalten ist. Sie krystallisiert aus etwa 30 Teilen kochendem Wasser stets in *Nadeln*, die nach mehrfachem Umkrystallisieren nach dem Trocknen im Wasserbad bei 128—129° schmelzen.

0,1150 g Subst.: 0,2745 g CO_2, 0,0922 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_3$	Ber. C 65,17	H 8,76
	Gef. „ 65,10	„ 8,97.

Über die Konstitution dieser Säure kann kein Zweifel bestehen: es ist die Hydroxyl und Carboxyl in β-Stellung im Fünfring tragende α-Oxysäure (Formel β), denn sie liefert bei der Oxydation ganz glatt *Hexahydro-β-hydrindon* $C_9H_{14}O$ (vgl. unten).

Viel schwieriger erwies es sich, die zweite Säure von der bei 128—129° schmelzenden zu trennen und in einigermaßen analytisch reinem Zustand herzustellen. In scheinbar reinster Form bekommt man sie bei der Krystallisation aus Wasser in Borsäure ähnlichen glänzenden Blättchen. Aus zu warmen oder zu konzentrierten Lösungen scheidet sie sich aber immer ölförmig ab. Der Schmelzpunkt der Blättchen liegt etwas über 100° (102—103—106°), war aber nicht genau festzustellen, da ein leicht Wasser abgebendes Hydrat vorliegt.

Digitized by Google

0,1087 g Subst.: 0,2387 g CO_2, 0,0823 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_3 + H_2O$	Ber. C 59,85	H 8,98
	Gef. „ 59,89	„ 8,47.

Erwärmt man die krystallisierte Säure in einem Schälchen auf dem Wasserbad, so hinterbleibt ein nach dem Erkalten nicht erstarrender Sirup, der bei kurzem Kochen mit Wasser auch nicht wieder Wasser leicht aufnimmt. Dies Verhalten erschwert die Reinigung um so mehr, als Beimengungen der bei 128—129° schmelzenden Säure in gewisser Menge eine Trennung durch Krystallisation aus Wasser ziemlich unmöglich machen. Man erhält in diesem Fall nur undeutlich krystallinische Ausscheidungen von Gemengen. Eine wenn auch mühevolle Trennung der beiden als Gemisch vorliegenden Säuren gelingt jedoch unter Benutzung der Tatsache, daß das *Ammoniumsalz* der hochschmelzenden Säure in verdünntem Aceton etwas schwerer löslich ist, als das der niedrig schmelzenden. Man löst das schlecht krystallisierende, trockne Säuregemisch in Aceton, dem 15—20 Proc. Wasser hinzugefügt sind und leitet eine zur völligen Ausfällung ganz ungenügende Menge Ammoniakgas in die Lösung. Filtriert man die Fällung ab, so findet man in dieser die hochschmelzende Säure schon angereichert, während die niedriger schmelzende Säure in Lösung bleibt. Wiederholt man sinngemäß die Operation, so kann man zu einer Trennung kommen.

Über die Konstitution der so schwer rein zu erhaltenden niedrig schmelzenden Säure kann noch nichts sicher ausgesagt werden. Man könnte vermuten, daß die beiden Säuren im Verhältnis von cis- und trans-Modifikationen zueinander stehen, wie solche bei einer α-Oxysäure möglich sind. In diesem Fall mußten aber beide Säuren bei der Oxydation dasselbe reine Keton liefern, was nicht zutrifft. Die Untersuchung über die Natur der niedrig schmelzenden Säure ist eben noch nicht abgeschlossen und wird sich auch auf die Fragen zu erstrecken haben, wie weit bei ihrer Entstehung die Reinheit des verwendeten Diosphenols, sowie die bei der Kalischmelze eingehaltene Temperatur eine Rolle spielt; Fragen, die mit Hilfe der bisher zu Gebote stehenden Mengen an Ausgangsmaterial und bei den ziemlich geringen Ausbeuten an den Endprodukten im Verlauf der in Betracht kommenden Reaktionen, noch nicht zur Erledigung kommen konnten.

Digitized by Google

Abwandlung der α-Oxysäure $C_{10}H_{16}O_3$ vom Schmelzp. 128—129° *in Hexyhydro-β-hydrindon* $C_9H_{14}O$.

Wenn man die ganz reine, bei 128—129° schmelzende α-Oxysäure $C_{10}H_{16}O_3$ mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so spaltet sich sofort Kohlendioxyd ab, und ein Keton von starkem (nicht an Pfefferminz erinnerndem) Geruch geht über. In Berührung mit Semicarbazid setzt es sich sofort um und liefert ein in Alkohol außerordentlich schwer lösliches *Semicarbazon*, das in Blättchen krystallisiert, die bei schnellem Erhitzen bei 240° schmelzen. Diesen Schmelzpunkt gaben Borsche und Lange[1]) als Schmelzpunkt des Hexahydro-β-hydrindons an, während Windaus und Hückel[2]) den Schmelzpunkt des im Geruch an Campher und Pfefferminz erinnernden Hexahydro-α-hydrindons bei 214—215° fanden.

Unser Keton bildet auch sehr leicht ein *Oxim*, das schnell erstarrt und nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin oder aus Methylalkohol in durchsichtigen Krystallen erhalten wird, die bei 160—161° schmelzen. Für das Oxim des *Hexahydro-α-hydrindons* gaben Windaus und Hückel (a. a. O.) den Schmelzp. 79—80° an.

Ein Präparat des Ketons, das allerdings aus etwas weniger reiner Säure durch Oxydation gewonnen worden war, zeigte folgende Konstanten:

Siedep. 218°, $d = 0{,}997$, $n_D = 1{,}48285$ bei 19°, M = 39,52.
$C_9H_{14}O$ Ber. M = 39,51.

0,1574 g Subst.: 0,4484 g CO_2, 0,1450 g H_2O; 0,1204 g Subst.: 0,3448 g CO_2, 0,1053 g H_2O.

$C_9H_{14}O$	Ber. C 78,20	H 10,22	
	Gef. „ 77,70, 78,10	„ 10,31, 9,79.	

Während man aus der bei 128—129° schmelzenden Oxysäure so ein gut charakterisiertes Keton erhält, das man als *Hexahydro-β-hydrindon* ansprechen muß, lieferten Präparate der niedrig schmelzenden Säure bei der Oxydation zwar auch ein Keton, dessen Verhalten aber zu erkennen gab, daß ein Gemisch vorliegen müsse. Das daraus bereitete *Semicarbazon* schmolz un-

---

[1]) A. 434, 231 (1923).
[2]) Nach. d. Ges. d. Wiss. Göttingen 1920, 186.

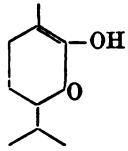
Digitized by Google

konstant und der Schmelzpunkt lag mehr in der Nähe des für Hexahydro-α-hydrindon angegebenen. Wurde aus diesem niedrig schmelzenden Semicarbazon das Keton regeneriert und oximiert, so schied sich das entstandene Oxim zunächst ölig aus und erstarrte erst nach einiger Zeit. Nach dem Abpressen und Umkrystallisieren erhöhte sich der anfangs unter 100° liegende Schmelzpunkt immer mehr und rückte in die Nähe des Oxim-Schmelzpunkts vom β-Hydrindon. Aus diesem Verhalten ist zu schließen, daß die in schönen Blättchen krystallisierende niedrig schmelzende Säure, die vorlag und für die Oxydation zur Verwendung kam, doch noch nicht einheitlich war und immer noch von der hoch schmelzenden Säure enthielt. Ob in dem niedrig schmelzenden Präparat etwas von der α-Oxysäure enthalten war, deren Oxydation zum Hexahydro-α-hydrindon führen muß (was anzunehmen am nächsten liegt), konnte bisher nicht entschieden werden.

Über die Gewinnung der Dioxime cyclischer Orthodiketone und deren Verhalten.

Darstellung eines Monooxims und eines Dioxims aus dem Diosphenol $C_{10}H_{16}O_2$ *der Menthonreihe.*

Auf Grund der früher schon gemachten Annahme, daß dem Diosphenol die Formel eines

Δ'-Methyl-1-isopropyl-4-oxy-2-menthenon-3  zukomme, ist

von verschiedenen Seiten bereits der Versuch gemacht worden aus dieser Verbindung ein *Oxim* zu erhalten.

Kondakow[1]) gibt an, bei mehrtägigem Kochen von Diosphenol mit Hydroxylaminchlorhydrat und Kaliumcarbonat in alkoholischer Lösung entstehe ein bei 156° schmelzendes *Monoxim.* Semmler findet dagegen[2]), daß ein bei 125° schmelzendes Oxim erhalten wird, wenn man Diosphenol 1—8 Wochen

[1]) Z. pr. Ch. II. 54, 437 (1896).
[2]) B. 39, 1167 (1906).

Digitized by Google

mit Natriummethylatlösungen stehen läßt. Asahina und Mituhori[1]) haben bei Anwendung der von Kondakow und von Semmler benutzten Methode überhaupt kein Oxim erhalten.

Tatsächlich kann man die Oximierung des Diosphenols in fast ebensoviel Minuten erreichen, wie die genannten Beobachter dazu Tage und Wochen gebraucht haben, und zwar entsteht unter geeigneten Bedingungen nicht nur *Monoxim*, sondern auch ein *Dioxim*. Beide unterscheiden sich nicht nur wesentlich durch den Schmelzpunkt, sondern auch dadurch, daß das Monoxim sich mit *gelber* Farbe in Alkali löst, das Dioxim *farblos*. Das Monoxim ist schwerer in reinem Zustand herzustellen. Man löst zwecks seiner Gewinnung 1 Mol. Diosphenol in überschüssiger Kalilauge, fügt eine wäßrige Lösung von 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat hinzu und läßt die sich alsbald tiefgelb färbende Flüssigkeit einige Zeit stehen. Man sättigt sie dann mit Kohlendioxyd, behandelt die entstandene Fällung kurze Zeit mit Wasserdampf, um nicht umgesetztes Diosphenol zu entfernen und krystallisiert den Rückstand aus Wasser, unter Zusatz von etwas Methylalkohol, um. Die Reinigung kann auch durch Krystallisation aus Benzol unter Zusatz von etwas Ligroin bewerkstelligt werden. Man erhält das *Monoxim* in Form durchsichtiger Krystalle, die in reinstem Zustand bei 124° schmelzen, meist aber etwas niedriger. Sie lösen sich mit gelber Farbe in Alkali.

0,1162 g Subst.: 0,2790 g CO_2, 0,1004 g H_2O.

$C_{10}H_{17}O_2N$	Ber. C 65,52	H 9,36
	Gef. „ 65,48	„ 9,67.

Viel leichter wie zu dem reinen Monoxim kann man zu dem reinen *Dioxim* gelangen, dessen Entstehung darauf zurückzuführen ist, daß das in saurer Lösung sehr beständige Diosphenol sich in stark alkalischer Lösung von der Mono-Enol- zur Diketoform verschiebt, die bei Anwesenheit von Hydroxylamin zum Dioxim abgewandelt wird. Um letzteres zu isolieren, kann man folgendes Verfahren einschlagen.

4 g Diosphenol werden unter Zugabe von 4 g festem Kali und 30 g Wasser gelöst. Andererseits löst man 4 g Hydroxylaminchlorhydrat in 10 g Wasser und fügt dazu 4 g Kali,

[1]) J. pharm. Soc. of Japan, April 1922.

Digitized by Google

gelöst in 10 g Wasser. Nun werden die beiden Lösungen vermischt und 20—30 Minuten im Wasserbad erwärmt, wobei die anfangs tiefgelbe Lösung merklich heller wird. In die erkaltete Flüssigkeit wird Kohlensäure eingeleitet. Die entstandene Fällung wird mehrfach aus Methylalkohol unter Zusatz von wenig Wasser umkrystallisiert. Man erhält so durchsichtige Kryställchen vom Schmelzp. 197°, die sich ganz farblos in Alkali lösen.

0,1242 g Subst.: 0,2764 g CO_2, 0,1060 g H_2O; 0,1589 g Subst.: 0,3534 g CO_2, 0,1302 g H_2O; 0,1056 g Subst.: 12,9 ccm N (16°, 743 mm).

$C_{10}H_{18}N_2O_2$	Ber. C 60,56	H 9,15	N 14,14
	Gef. „ 60,69, 60,66	„ 9,55, 9,17	„ 14,8.

Beim Kochen des Dioxims mit verdünnter Schwefelsäure wird daraus nicht ein Diketon, sondern wieder Diosphenol regeneriert, aber nur unvollständig. Lösungen des Dioxims geben mit *Nickel*salzlösungen sehr schwer lösliche *orange* gefärbte Fällungen.

Darstellung des reinen Diosphenols $C_6H_8O_2$ (*Δ'-Oxy-2-cyclohexenon-3*) *aus Cyclohexanon und Dioxim daraus.*

Bei den früher mitgeteilten Versuchen, die Abwandlung des Cyclohexanons in Cyclopentanon (durch das Cyclohexanondibromid hindurch) betreffend, war von der Reindarstellnng der ersten Zwischenprodukte der Reaktion abgesehen worden.[1]) Diese Lücke hat sich nun in sehr erwünschter Weise ausfüllen lassen.

Krystallisiertes Dibromcyclohexanon $C_6H_8Br_2O$.

Diese Verbindung kann man unschwer erhalten, wenn man folgende Versuchsbedingungen einhält. Nicht mehr als je 20 g Cyclohexanon werden in dem vierfachen Volum Eisessig gelöst und in Eiswasser auf 0° abgekühlt. Sodann werden 4 Moleküle Brom auf einmal hinzugefügt. Es tritt zunächst keine Reaktion ein. Um diese einzuleiten und doch eine zu starke Erwärmung bei deren Eintritt hintanzuhalten, entnimmt man der bromhaltigen Flüssigkeit wenige Kubikzentimeter und erwärmt diese bis zu der dann eintretenden stürmischen Umsetzung, um diese

[1]) A. 414, 309 (1916).

Digitized by Google

kleine Probe dann sofort in die durch Eiswasser kalt gehaltene Flüssigkeit einzugießen. Die Substitution des Broms erfolgt dann ohne zu lebhafte Wärmeentwicklung sofort. Wird das Reaktionsprodukt nun in Eiswasser gegossen und eventuell noch unverbrauchtes Brom durch Hinzufügen von etwas schwefliger Säure fortgenommen, so kann man das zunächst noch flüssige, farblose Dibromid nach dem Abheben durch Abkühlung, leichter durch Animpfen mit krystallisiertem Bromid, zum Erstarren bringen.

Die Verbindung krystallisiert aus organischen Lösungsmitteln (z. B. Äther oder Aceton) sehr gut und schmilzt bei 106—107°.

0,0991 g Subst.: 0,1462 g AgBr.

$C_6H_8Br_2O$ Ber. Br 62,46 Gef. Br 62,78.

Zwecks Darstellung des Dibromids kann man die Verwendung von Eisessig auch ganz umgehen und es in recht guter Ausbeute gewinnen, wenn man Brom auf eine Suspension von 20 ccm Cyclohexanon in 120 ccm Wasser einwirken läßt. Als Nebenprodukt tritt bei der Reaktion, verständlicherweise, stets Adipinsäure auf.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das reine Dibromid recht beständig. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet es lebhaft Bromwasserstoff ab.

In methylalkoholischer Lösung setzt sich das Dibromid mit Ammoniak schnell um. Die Untersuchung einer mit Hilfe dieser Reaktion herstellbaren krystallisierten bromfreien Base ist noch nicht abgeschlossen.

Δ'Oxy-2-cyclohexenon-3 $\begin{matrix} CH_2CH{=}COH \\ | \quad\quad | \\ CH_2CH_2{-}CO \end{matrix}$.

Das krystallisierte Dibromcyclohexanon geht beim Schütteln mit Kalilauge in Lösung. Die farblose alkalische Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert und der nach Entfernung des Äthers bleibende Rückstand im Vakuum abdestilliert, solange das Destillat farblos übergeht. Bei starker Abkühlung erstarrt dies zu einer Krystallmasse, die abgepreßt und aus Petroläther umkrystallisiert wird. Sie schmilzt bei 38—40° und geht bei gewöhnlichem Druck zwischen 193—195° unzersetzt über.

Digitized by Google

0,1255 g Subst.: 0,2943 g CO_2, 0,0807 g H_2O. — 0,1058 g Subst. 0,2479 g CO_2, 0,0682 g H_2O.

$C_6H_8O_2$	Ber. C 64,25	H 7,20
	Gef. „ 63,96, 63,90	„ 7,19, 7,21.

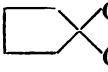
Diese Verbindung, der einfachste Diosphenoltypus, löst sich ziemlich leicht in Wasser. Die Lösungen in Alkali reduzieren beim Erwärmen Kupfersalze und werden durch Ferrichlorid tintenschwarz gefärbt.

Mit Phenylisocyanat setzt sich das Oxyketon zu dem gut krystallisierenden, bei 124° schmelzenden *Phenylurethan*



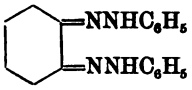
um.

Beim Kochen mit konz. Kalilauge liefert es *sehr glatt Cyclopentanon-α-Oxycarbonsäure*



, wie nach den früher schon mitgeteilten Beobachtungen[1]) zu erwarten war.

Mischt man eine konz. Lösung der Verbindung $C_6H_8O_2$ in Eisessig (1 Mol.) mit 2 Mol. Phenylhydrazin, so erstarrt bald die ganze Masse. Sie wird mit Wasser ausgewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisiert, in dem sie in der Kälte nicht ganz leicht löslich ist. Das entstandene Osazon



schmilzt bei 152—153°.[2])

Die Verbindung wurde zunächst in ziegelroten Krystallen erhalten. Diese Färbung wird aber durch minimale Mengen anhaftender Beimengungen (Tetrazon?) bedingt, die durch Umkrystallisieren leicht zu entfernen sind. Die reine Substanz krystallisiert in goldgelben Nadeln.

Dioxim des Cyclohexandions-1,2 (XVII, auf S. 153).

Wird eine Lösung des Diosphenols $C_6H_7(OH)O$ in überschüssiger Kalilauge mit Hydroxylaminchlorhydrat versetzt,

[1]) A. 414, 313 (1916).

[2]) Dasselbe Osazon hat Takens erhalten, als er das gesättigte Oxy-1-cyclohexanon-2 mit Phenylhydrazin kochte (Inaug.-Diss. Göttingen S. 30. 1910).

Digitized by Google

so färbt sich die Flüssigkeit gelb. Man erwärmt nun etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad und leitet in die wieder erkaltete Flüssigkeit Kohlendioxyd. Ein großer Teil des entstandenen Dioxims fällt direkt aus und wird aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Die in Lösung gebliebenen Anteile werden ausgeäthert.

Das reine *Dioxim* des Ortho-cyclohexandions krystallisiert aus Wasser, je nach Konzentration und Temperatur in farblosen spießigen Nadeln oder durchsichtigen prismatischen, farblosen Krystallen vom Schmelzp. 189—190°, die in der Nähe des Schmelzpunkts sich dunkel färben. Schöne Krystalle kann man aus Lösungen in Aceton erhalten. Etwaige Färbungen des Präparats kann man durch Kochen wäßriger Lösungen mit Tierkohle beseitigen.

0,1828 g Subst.: 0,3378 g CO_2, 0,1198 g H_2O. — 0,0804 g Subst.: 0,1372 N_2 (15,5°, 744,5 mm).

$C_6H_{10}N_2O_2$	Ber. C 50,67	H 7,09	N 19,72
	Gef. „ 50,40	„ 7,33	„ 19,70.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure färbt sich das Dioxim schnell dunkel und verharzt teilweise, während geringe Mengen des Diosphenols zurückgebildet werden.

Beim Schütteln einer alkalischen Lösung des Dioxims mit Benzoylchlorid entsteht eine *Dibenzoylverbindung*, die sich vor dem Schmelzen gegen 170° zersetzt.

0,1061 g Subst.: 0,2664 g CO_2, 0,0511 g H_2O.

$C_{20}H_{18}N_2O_4$	Ber. C 68,55	H 5,18
	Gef. „ 68,48	„ 5,39.

Eine wäßrige Lösung des Dioxims gibt, selbst in sehr starker Verdünnung mit Nickelsalzen, einen flockigen, *intensiv roten* Niederschlag, der sich in Säuren (beim Erwärmen unter Entfärbung) löst. Da bei der Entstehung des Niederschlags aus dem Nickelsalz Säure frei wird, muß diese daher durch Zusatz von etwas Ammoniak neutralisiert werden, wenn die Reaktion nicht an Schärfe einbüßen soll.

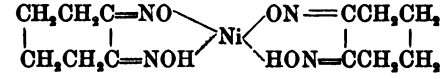
Zwecks *qualitativen* Nachweises von Nickel kann man sich eines Streifens Fließpapier bedienen, der mit einer wäßrigen Lösung des Dioxims getränkt und dann getrocknet ist. Beim Betupfen mit einer nickelhaltigen neutralen Flüssigkeit entsteht darauf ein roter Fleck. Die Reaktion darf zu den schärfsten

Digitized by Google

gezählt werden, die zum Nachweis von Metallen dienen können. Sie eignet sich auch zur *quantitativen* Abscheidung von Nickel, denn der mit Nickelsalzen in wäßriger Lösung entstehende Niederschlag ist noch erheblich schwerer löslich, als der mit dem Tschugaeffschen Reagens erhältliche, welches letztere außerdem den Nachteil hat, in Wasser viel schwerer löslich zu sein, so daß zu seiner Anwendung alkoholische Lösungen erforderlich sind.

Was den Empfindlichkeitsgrad der Reaktion betrifft, so wurde u. a. beobachtet, daß das Dioximreagens mit einer Nickelsulfatlösung in einer Verdünnung von mindestens 1:2000000 bei etwas Ammoniakzusatz noch eine rötliche Färbung erkennen läßt und sich aus dieser Flüssigkeit (bei 25°) innerhalb 5 Stunden ein roter Niederschlag absetzt.

Die Zusammensetzung des Nickelniederschlages ist eine konstante und entspricht einer Komplexverbindung, wie solche analog für das Dimethylglyoxim-derivat von Tschugaeff formuliert ist, in unserem Fall also:



Eine Verbrennungsanalyse bei 100° getrockneter Substanz, die sehr vorsichtig geleitet werden muß, da die Nickelverbindung beim schnellen Erhitzen auf höhere Temperatur verpufft, sowie Nickelbestimmungen ergaben:

0,1024 g Subst.: 0,1591 g CO_2, 0,0541 g H_2O. — 0,1523 g Subst.: 0,0338 NiO.[1]) — 0,0978 g Subst.: 0,0220 g NiO.[2])

$C_{12}H_{18}N_4O_4Ni$	Ber. C 42,25	H 5,32	Ni 17,22	
	Gef. „ 42,37	„ 5,91	„ 17,41,	17,68.

Die Entscheidung der Frage, ob die Gegenwart von *Kobalt* bei genügender Verdünnung die Analysenresultate beeinflussen kann, muß vorbehalten bleiben. Eine qualitative Prüfung ergab, daß die bräunlich gefärbte Kobalt-Komplexverbindung des Dioxims sehr viel löslicher ist als die des Nickels und daß man aus genügend verdünnten Kobaltlösungen die Gegenwart von wenig Nickel mit Hilfe unseres Reagens gut nachweisen kann.

[1]) Das Nickel aus salpetersaurer Lösung durch H_2O_2 gefällt.

[2]) Das Nickel als Ni_2O_3 gefällt, indem das in Kalilauge suspendierte Komplexsalz durch Digestion mit freiem Brom zerstört wurde.

Digitized by Google

Reduktion des Dioxims $C_6H_8(NOH)_2$.

Bei der Reduktion der Verbindung sollte man die Entstehung des vollkommen hydrierten Phenylendiamins erwarten, das vor längerer Zeit von Einhorn auf ganz anderem Wege dargestellt worden ist.[1]) Ebensowenig wie bei der Hydrolyse verhält sich aber auch bei der Reduktion das Dioxim in der erwarteten Weise. Die Reduktion wurde unter verschiedenen Bedingungen versucht: in essigsaurer Lösung mit Zink, in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium, in wäßrig-alkalischer Lösung mit Zink (oder Silicium). Das Resultat war immer ziemlich das gleiche. Die zuletzt erwähnte Methode erwies sich als die bei weitem bequemste und am schnellsten zum Ziele führende. Es wurde in folgender Weise verfahren. 1 Mol. Dioxim wurde in einer 10-proc. Lösung von etwa 12 Mol. Kali mit Zinkstaub versetzt und unter Umschütteln im Wasserbad erwärmt. Es tritt rötliche Färbung der Flüssigkeit und Entbindung von Ammoniakgas ein. Wenn die Reaktion als beendet betrachtet werden kann, wird die erkaltete Flüssigkeit vom nicht gelösten Metall getrennt und ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein Rückstand, der zu farblosen Krystallen erstarrt. Dies krystallisierte Hauptprodukt der Reduktion besteht aus einer nicht ganz einheitlichen bzw. sehr oxydablen *Base*, deren nähere Untersuchung vorbehalten bleiben muß und über deren Verhalten vorläufig nur folgende Angaben gemacht werden sollen. Man erhält die Base, die in heißem Wasser reichlich löslich ist, bei der Krystallisation aus organischen Lösungsmitteln, z. B. aus Petroläther, in gut ausgebildeten, anfangs farblosen Krystallen, die sich allmählich an der Luft gelb färben. Diese Färbung beruht darauf, daß die Krystalle eine an der Luft oxydable Substanz einschließen, von der sie nicht ganz leicht zu befreien sind. Am besten scheint das zu gelingen, wenn man eine schwefelsaure Lösung der Base an der Luft einige Zeit stehen läßt und dann die Lösung fraktioniert mit Alkali fällt. Es scheiden sich zunächst gefärbte harzige Anteile aus, von denen man abfiltriert, um aus der hell gewordenen Lösung die Base durch Ausäthern wieder zu gewinnen. Die so herausgearbeitete *reine*

[1]) A. **295**, 213 (1897).

Digitized by Google

Base ist ganz farblos und hält sich auch so beim Stehen an der Luft. Der Schmelzpunkt liegt bei 108—109°. Sie gibt gut krystallisierende Salze (Sulfat, Nitrat, Chlorhydrat) und ist durch die Schwerlöslichkeit des *Pikrates* ausgezeichnet, das sich aus einer wäßrigen Lösung durch Zusatz einer Lösung von Pikrinsäure schnell ausscheidet. Die mit Wasserdämpfen flüchtige Base sublimiert leicht und unzersetzt.

0,0996 g Subst.: 0,2771 g CO_2, 0,0836 g H_2O. — 0,0519 g Subst.: 6,6 ccm N_2 (20°, 757 mm).

$(C_6H_9N)_2$	Ber. C 75,73	H 9,54	N 14,73
	Gef. „ 75,88	„ 9,39	„ 14,85.

Wenn man aus dieser Analyse, zu der nur wenig reine Substanz verwendet werden konnte, schon einen Schluß ziehen darf, so kommt der Base die Zusammensetzung $C_{12}H_{18}N_2$ zu und ihre Entstehung kann man sich so denken, daß bei der Reduktion in alkalischer Lösung eine NOH-Gruppe zu NH_2 reduziert, die andere hydrolysiert wird und nun 2 Moleküle unter Wasseraustritt zu einem *Phenazin* zusammentreten:

2. $\begin{matrix} CH_2—CH_2—CHNH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2—CH_2—C{=}O \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2—CH_2—CH—N{=}C—CH_2—CH_2 \\ | \qquad\quad | \qquad\quad | \qquad\quad | \\ CH_2—CH_2—C{=}N—CH—CH_2—CH_2 \end{matrix}$.

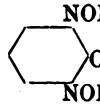
Ob diese Auffassung zulässig ist und ob sich nicht noch andere Reduktionsprodukte isolieren lassen, kann aber erst eine eingehendere Untersuchung klarstellen.

Nachdem die charakteristischen Eigenschaften des Δ'-Oxy-2-cyclohexenon-3 (Diosphenol $C_6H_7(OH)O$) und seiner Abwandlungsprodukte, namentlich des Dioxims $C_6H_8(NOH)_2$ genau festgelegt sind, wird man deren etwaige Bildung auf anderem als dem eben beschriebenen Wege leicht nachweisen können. Und solche Bildungsweisen lassen sich vorhersagen, obgleich schwerlich eine bequemere und ausgiebigere sich wird finden lassen als die aus dem Dibromcyclohexanon. So wird man zu dem Diosphenol kommen können, wenn man Δ'-Cyclohexenon zu dem Ketoglykol $C_6H_6(OH)_2O$ abwandelt und dieses mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, oder wenn man das von Bouveault und Chereau dargestellte[1]) *Oxy-1-cyclohexanon-2* vorsichtig oxy-

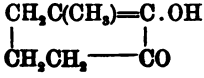
[1]) C. 1906, I, 125.

Digitized by Google

diert. Das *Dioxim* wird sich aus dem Monoxim bilden lassen, zu dem man auf Umwegen gelangen kann und dessen Bildung aus dem Cyclohexanon durch direkte Einwirkung von Nitriten sich auch nachweisen läßt, wobei es allerdings nur unter besonderen Bedingungen in kleiner Menge entsteht.

Borsche hat nachgewiesen[1]), daß man bei der Umsetzung von Amylnitrit mit Cyclohexanon sehr leicht zu dem Dioxim des Ketons gelangen kann, in dem die beiden NOH benachbart zum Carbonyl stehen, also zu der Verbindung  . Diese ist in reinem Zustand farblos[2]) und zeigt mit Nickelsalzen keine Reaktion. Läßt man bei geeigneter Versuchsanordnung (auf die hier nicht näher eingegangen werden soll) nur 1 Mol. Nitrit oder freie salpetrige Säure auf Cyclohexanon einwirken, so kann man die Entstehung des Monoxims dadurch leicht nachweisen, daß aus dem Reaktionsprodukt bei der Behandlung mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung neben großen Mengen von Cyclohexanonoxim auch das Dioxim des o-Cyclohexandions entsteht, das infolge seiner Schwerlöslichkeit sich isolieren und mit Hilfe der Nickelreaktion identifizieren läßt.

Bildungsweisen des 4'-Methyl-1-oxy-2-cyclohexenon-3



Diosphenol ($C_7H_{10}O_2$) *und die Darstellung des Dioxims vom Methyl-1-cyclohexandion-2,3*  *daraus.*

Bei der Einwirkung von 4 Mol. Brom auf das Ortho-Methylcyclohexanon entsteht das krystallisierende Dibrom-1,3-Methyl-1-cyclohexanon-2.[3]) Es ist aber wohl zu beachten, daß man bei der Darstellung von reinem Keton ausgehen und dafür Sorge tragen muß, daß die Bromierung nicht unter zu lebhafter

[1]) Wallach, Festschrift 302 (1909).

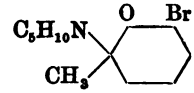
[2]) Die noch nicht ganz reine Verbindung ist gelblich gefärbt und dunkelt im Lauf der Zeit stark nach. Die Verunreinigungen geben mit Eisensalzen eine tiefdunkle Färbung. [3]) A. 414, 314 (1916).

Digitized by Google

Wärmeentwicklung erfolgt. Nur das feste Dibromid liefert bei der Umsetzung mit Kalilauge glatt das krystallisierte, bei 63° schmelzende Diosphenol $C_7H_{10}O_2$.

Das Dibromid verhält sich gegen Ammoniak und gegen Amine ganz so, wie es weiter oben u. a. am Beispiel des Dibrommenthons gezeigt wurde, d. h. das tertiär gebundene Bromatom wird sehr leicht gegen NH_2 oder ein Aminradikal ausgetauscht und es entstehen monobromierte basische Verbindungen, die beim Erwärmen mit Alkali unter Aminabspaltung dasselbe Diosphenol liefern, das auch bei der Umsetzung des Dibromids mit Alkali entsteht.

Wenn man z. B. 1 Mol. des Dibromids in methylalkoholischer Lösung mit 2 Mol. Piperidin versetzt, so erfolgt unter lebhafter Wäsmeentwicklung eine Reaktion. Man entfernt das entstandene Piperidinbromhydrat durch Zusatz von Wasser und krystallisiert das ausgeschiedene *Brompiperidid*



aus Methylalkohol um. Man erhält es so in guten, bei 110 bis 111° schmelzenden Krystallen.

0,0898 g Subst.: 0,0617 g AgBr.

$C_{12}H_{20}ONBr$ Ber. Br 29,16 Gef. Br 29,24.

Beim Erwärmen mit Alkali spaltet die Base sehr schnell Piperidin ab und es bildet sich Diosphenol.

Wird das Diosphenol (Schmelzp. 63°) in einer Lösung von überschüssigem Alkali mit etwas mehr als 2 Mol. Hydroxylamin erwärmt, so entsteht das *Dioxim eines Orthodiketons* oben angegebener Formel.

Dieses Dioxim unterscheidet sich von den nachher zu beschreibenden Isomeren mit anderer Stellung des Methyls durch den verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunkt, der bei 165 bis 166° liegt. Ferner ist es dadurch ausgezeichnet, daß seine Komplexverbindung mit *Nickel* nicht rot, sondern hell *orange* gefärbt ist.

Wie oben bereits erörtert ist, sollte das aus dem Dibromid des Ortho-methylcyclohexanons gewonnene Diosphenol identisch sein mit einer Verbindung, die Harries[1]) auf dem Wege er-

[1]) B. 35, 1176 (1902).

Digitized by Google

halten hat, daß er Δ'-Methyl-1-cyclohexenon-3 mit Permanganat zu dem gesättigten Ketoglykol

$$\begin{array}{l} CH_2C(CH_3)OH—CHOH \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CH_2CH_2———CO \end{array}$$

oxydierte und aus diesem Wasser abspaltete. Diese Identität hat sich auch durch einen direkten Vergleich der auf den verschiedenen Wegen gewonnenen Präparate feststellen lassen.[1])

Sie ergibt sich unzweideutig aus folgendem *Verhalten* des Präparats, das sich als dasselbe erwies, sei es, daß die Verbindung nach der von Harries oder nach der von mir eingeschlagenen Methode bereitet war.

Das Diosphenol schmilzt bei 63°. Versetzt man eine durch Zusatz von wenig Methylalkohol bereitete wäßrige Lösung mit einer essigsauren Semicarbazidlösung, die nicht viel mehr enthält, als zur Bildung eines normalen Semicarbazons nötig ist, so fällt sehr bald ein *Semicarbazon* in Nadeln aus, das ein sehr charakteristisches Verhalten zeigt. Beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol kommt es in langen, federförmig aufgebauten, dem Salmiak ähnlichen durchsichtigen und farblosen Krystallen heraus, die beim Trocknen undurchsichtig werden und beim Aufbewahren ein porzellanartiges, gelbliches Aussehen annehmen. Sie schmelzen, gleichgültig, ob frisch dargestellt, oder längere Zeit aufbewahrt, bei 174—175°. Daß sie eine normale Zusammensetzung haben, wurde früher schon angegeben. Das Semicarbazon löst sich mit *gelber* Farbe in Alkali um dann durch Neutralisation der nicht zu verdünnten Lösung wieder gefällt zu werden.

Wird eine Lösung des Diosphenols mit einem großen Überschuß einer konzentrierten Semicarbazidlösung versetzt, so fällt neben dem eben beschriebenen in kleiner Menge ein in Alkohol viel schwerer lösliches, erst bei 240° (Harries 244°) schmelzendes Produkt aus, daß in Alkali unlöslich ist. Es ist noch nicht analysiert. Es dürfte in seiner Zusammensetzung der fast unlöslichen Verbindung entsprechen, die aus dem nicht substituierten Diosphenol $C_6H_{10}O_2$ erhalten wird.[2])

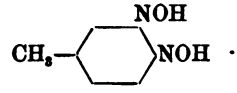
[1]) Es ergibt sich daraus, daß die Äthylenbindung in dem Diosphenol bei Δ' und nicht bei Δ^6 liegt wie früher angenommen wurde.

[2]) A. 414, 311 (1916).

Digitized by Google

Fügt man zu einer Lösung des Diosphenols $C_7H_{10}O_2$ in wenig Eisessig eine konzentrierte Lösung von 2 Mol. Phenylhydrazin, so erstarrt die Masse (auch ohne Wärmezufuhr) nach einigem Stehen zu einem aus Alkohol in goldgelben Nadeln krystallisierenden *Diphenylhydrazon,* das bei 150—151° schmilzt (Harries 152°).

Methyl-1-cyclohexandion-3,4-dioxim



Aus dem Dibromid des p-Methylcyclohexanons  kann man die Bildung von nur *einem* Orthodiketon erwarten, dessem Dioxim die obige Formel zukommen muß.

Es ist bereits angegeben[1]), daß bei der Umsetzung des bei der Bromierung des p-Methylcyclohexanons entstehenden Produkts mit Kali Nebenprodukte sich bilden, die noch nicht näher untersucht worden sind. Das sich gleichzeitig bildende *Diosphenol* wurde als Öl erhalten, aus dem bei der Behandlung mit Hydroxylamin unter den mehrfach angegebenen Bedingungen ein *Dioxim* hergestellt werden kann. Dies Dioxim krystallisiert aus kochendem Wasser in kleinen farblosen, bei 180—181° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln.[2])

Dem Präparat haftet meist eine gelbrote Färbung hartnäckig an, die beim Kochen seiner wäßrigen Lösung mit Tierkohle und schließlich durch Waschen, bzw. Umkrystallisieren des Präparats aus Aceton entfernt werden kann.

0,0336 g Subst.: 0,0662 g CO_2, 0,0234 g H_2O; 0,0826 g Subst.: 0,1631 g CO_2, 0,0592 g H_2O.

$C_7H_{12}N_2O_2$	Ber. C 53,81	H 7,73
	Gef. „ 53,73, 53,85	„ 7,79, 8,02.

Die wäßrige Lösung des Dioxims gibt mit *Nickel*salzen eine tief- und *rein rote* Komplexverbindung von großer Schwerlöslichkeit. Bei der Umsetzung mit Benzoylchlorid (nach Schotten-Baumann) liefert das Dioxim eine wenig charakte-

[1]) A. 414, 321 (1916).

[2]) In einer vorläufigen Notiz (Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen 1923) ist der Schmelzpunkt etwas zu hoch angegeben.

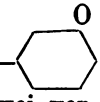
Digitized by Google

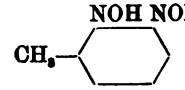
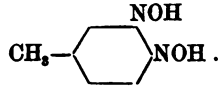
ristische, vor dem Schmelzen gegen 170° sich zersetzende *Dibenzoylverbindung.*

0,0952 g Subst.: 0,2418 g CO_2, 0,0496 g H_2O.

$C_{21}H_{20}N_2O_4$ Ber. C 69,20 H 5,54
Gef. „ 69,13 „ 5,83.

Cyclo-methyl-hexandion-dioxim aus m-Methylcyclohexanon.

Aus einem Dibromid des m-Methylcyclohexanons  ist bei der Umsetzung mit Kali die Entstehung von zwei verschiedenen o-Diketonen als möglich vorauszusetzen[1]), also auch die von zwei jenen entspechenden *Dioximen*, nämlich:

I.  und II.  .

Das erstere ist identisch mit dem aus dem o-Methylcyclohexanon erhaltenen und das zweite mit dem eben beschriebenen, aus p-Methylcyclohexanon dargestellten.

Für die Versuche stand *aktives* m-Methylcyclohexanon (aus Pulegon) und *inaktives* (durch katalytische Reduktion aus m-Kresol gewonnenes) zu Gebote. Für einen direkten Vergleich des aus dem Metaketon abzuleitenden Dioxims mit den vorstehend beschriebenen kam nur das inaktive Material in Betracht. Indes zeigten die aus aktivem und inaktivem Ausgangsmaterial erhaltenen Reaktionsprodukte kaum merkliche Unterschiede in den sonstigen physikalischen Eigenschaften.

Die Überführung der aus dem m-Methylcyclohexanondibromid durch Umsetzung mit Kali gewonnenen *Diosphenole* in *Dioxime* erfolgte genau so, wie es für andere Fälle beschrieben worden ist. Beim Umkrystallisieren des Dioxims aus kochendem Wasser hatte man den Eindruck, daß keine ganz einheitliche Substanz vorlag. Die schwerst löslichen und in kleinen Nädelchen erhältlichen Krystalle hatten die erwartete Zusammensetzung:

[1]) Vgl. dazu auch A. 414, 318 (1916). Bei der Benzilumlagerung sind aus den isomeren Diketonen auch isomere pentacyclische α-Oxysäuren zu erwarten.

Digitized by Google

0,1237 g Subst.: 0,2439 g CO_2, 0,0925 g H_2O.

$C_7H_{12}N_2O_2$	Ber. C 53,81	H 7,73
	Gef. „ 53,77	„ 8,38.

Sie schmolzen unter Zersetzung bei 180—181° und waren im Aussehen von dem aus dem p-Methylcyclohexanon abgeleiteten Dioxim II nicht zu unterscheiden. Als Präparate des Dioxims, die einerseits aus dem inaktiven 1,3-Methylcyclohexanon, andererseits aus dem 1,4-Methylcyclohexanon gewonnen worden waren, gemischt und zusammen krystallisiert wurden, erschienen die herauskommenden Krystalle ganz einheitlich und zeigten auch einen unveränderten Schmelzpunkt. Die Nickelkomplexverbindungen beider Präparate stimmten in ihren Eigenschaften auch vollkommen überein. Man darf daher schließen, daß das aus Metacyclohexanon erhaltene Dioxim *Methyl-1-cyclohexandion-3,4-dioxim* war und daß diese Verbindung unter den eingehaltenen Bedingungen in ganz überwiegender Menge entsteht.

Wie schon gesagt, lagen aber Andeutungen vor, daß das Rohprodukt keine ganz einheitliche Zusammensetzung habe und zwar ist wahrscheinlich geworden, daß neben dem Oxim II auch das isomere Oxim I sich in geringer Menge aus dem Metaketon bildet.[1])

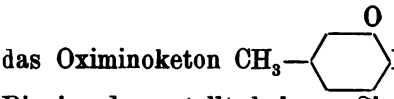
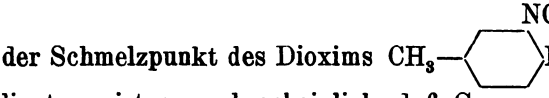
Als nämlich eine etwas größere Menge aus *aktivem* Keton gewonnenes Dioxim umkrystallisiert wurde, erhielt man Mutterlaugen, aus denen nur schlecht und niedriger schmelzende Krystalle sich abschieden und die schließlich ölig blieben. Eine wäßrige Lösung dieser Anteile gab mit Nickelsalzen keinen rein roten, sondern einen ziegelroten Niederschlag und wenn die Fällung fraktioniert vorgenommen wurde, so erhielt man schließlich einen *orange* gefärbten Niederschlag, der in der Farbe demjenigen entsprach, den das Methyl-1-cyclohexandion-dioxim 2,3 mit Nickelsalzen liefert. Daraus darf man wohl schließen, daß dies Dioxim als Gemengteil vorlag und die Krystallisationsfähigkeit der erhaltenen Produkte beeinträchtigt hat.[2]) Jeden-

[1]) Die Entstehung stereoisomerer Modifikationen ist auch nicht ausgeschlossen, aber bisher nicht festgestellt.

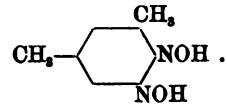
[2]) Ähnliche Erscheinungen der Krystallisationshemmung wurden auch bei der Herausarbeitung der aus dem 1,3-Methylhexanon gewonnenen Methylpentanon-α-Oxycarbonsäure infolge des Vorhandenseins von Isomeren beobachtet, A. 414, 320, Anmerkung (1916).

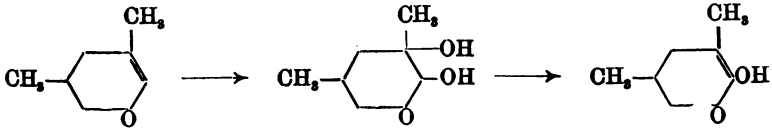
Digitized by Google

falls geht aus diesen Beobachtungen abermals hervor, ein wie wertvolles Hilfsmittel die Nickelreaktion auch bei Auffindung von kleinen Mengen Isomerer sein kann.

Aus der Literatur ist ersichtlich, daß Kötz, Takens und Nussbaum[1]) vor längerer Zeit aus Metacyclohexanon durch Einwirkung von Nitrit auf den Carbonsäureester  das Oximinoketon  gewonnen und daraus das Dioxim dargestellt haben. Sie geben dessen Schmelzpunkt (je nach Gewinnungsart) zu 166°, 168°, 174° an und schreiben das dem Vorliegen sterisch verschiedener Modifikationen zu. Da der Schmelzpunkt des Dioxims  bei 180—181° liegt, so ist es wahrscheinlich, daß Gemenge vorlagen.

Ein Dioximpräparat, das aus aktivem 1,3-Methylcyclohexanon bereitet war, verhielt sich bei der *Reduktion* in alkalischer Lösung ganz entsprechend wie das nichtsubstituierte Dioxim des Cyclohexandions. Es entstand dabei eine krystallisierte, leicht sublimierbare, unter 100° schmelzende Base, deren nähere Untersuchung noch aussteht und vorbehalten bleibt.

Dimethyl(1,5)-cyclohexandion(2,3)dioxim,  .

Das früher aus dem Dibromid des Dimethyl(1,3)-cyclohexanon-5 gewonnene Diosphenol $C_8H_{12}O_2$ vom Schmelzp. 71—72°[2]) wurde neuerdings aus dem Δ'-Dimethyl-1,5-cyclohexenon-3 nach dem Vorgang 

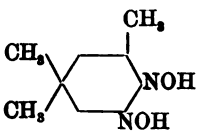
[1]) J. pr. Ch. **90**, 360 (1914).
[2]) A. **414**, 326 (1916).

Digitized by Google

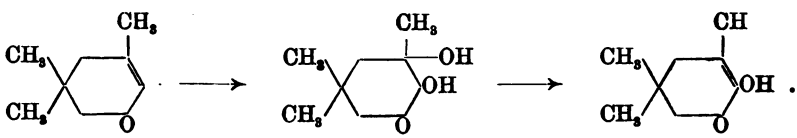
dargestellt und mit dem auf dem ersteren Wege gewonnenen *völlig identisch* befunden.

Bei der Oximierung entstand aus dem Diosphenol das *Dioxim* obiger Formel vom Schmelzp. 163—164°. Seine Lösung gibt mit Nickelsalzen ein orangefarbenes Komplexsalz.

Trimethyl(1,4,4)cyclohexandion(2,3)dioxim,



Das Dibromid des Dihydroisophorons wurde s. Z. durch Behandlung mit Kali in das bei 90° schmelzende Diosphenol $C_9H_{14}O_2$ abgewandelt.[1]) *Genau dasselbe Produkt* wird erhalten, wenn man Isophoron nach bekannter Methode mit verdünntem Permanganat oxydiert und die erhaltene Lösung nach dem Abfiltrieren des Braunsteins ansäuert und der Destillation unterwirft.



Isophoron — Diosphenol

Bei der Oximierung des Diosphenols erhält man das *Dioxim* zunächst in flüssigem Zustand und nur langsam scheiden sich Krystalle vom Schmelzp. 177—178° aus.[2]) Ihre Lösung gibt mit Nickelsalzen einen orangegelben, nicht sehr schwer löslichen Niederschlag.

---

[1]) A. **414**, 329 (1916).

[2]) Wahrscheinlich liegen (vielleicht monoxim-haltige oder stereoisomere) Gemenge vor, was noch näher zu untersuchen bliebe.

Digitized by Google

Über die Kondensation einiger intracyclischer Ketone mit 2 Mol. aromatischer Aldehyde;

von *O. Wallach.*

[Abhandlung CXXVIII.]

Die Regel, daß nur solche cyclische Ketone sich mit *zwei* Molekülen Aldehyd kondensieren lassen, in denen benachbart zum Carbonyl *zwei* Methylengruppen sich befinden, erleidet bekanntlich Ausnahmen.[1]) So konnte u. a. aus *Δ^4-Menthenon-3* eine Dibenzylidenverbindung erhalten werden.[2]) Eine Interpretation des Vorgangs ist a. a. O. gegeben worden. Es hat sich nun ergeben, daß auch bicyclische Ketone, in denen nur *eine* Methylengruppe dem Carbonyl benachbart steht, charakteristische, und zwar *chlorhaltige Dibenzyliden*verbindungen liefern, sofern nur die Möglichkeit besteht, daß infolge Sprengung der intracyclischen Bindung durch HCl neben dem Carbonyl eine *zweite* CH_2-Gruppe geschaffen wird. Diese Bedingungen sind aber gegeben, wenn man die Kondensation (Keton + aromat. Aldehyd) durch Vermittlung von starker wäßriger Chlorwasserstoffsäure einleitet.[3]) Die Versuche wurden mit den bicyclischen Ketonen *Nopinon*, *Verbanon*, *Sabinaketon*, und zwar unter Verwendung verschiedener aromatischer Aldehyde erfolgreich durchgeführt. Um den Vorgang zu verdeutlichen, soll in folgendem nur die Umsetzung mit Benzaldehyd besprochen werden,

[1]) Wallach, Terpene und Campher, Aufl. II, 110.

[2]) A. 305, 273 (1899); 397, 216 (1913).

[3]) Man hat für Kondensationszwecke der Art bisher wohl geglaubt, daß trockene gasförmige Chlorwasserstoffsäure am besten zu verwenden sei. Das ist aber keineswegs immer der Fall. Man kann z. B. Cyclopentanon oder Cyclohexanon mit Benzaldehyd sehr leicht zur Kondensation bringen, indem man die Komponenten mit wäßriger rauchender Salzsäure durchschüttelt. Anlagerungsprodukte von HCl an die entstandenen Benzylidenverbindungen (die sich gewöhnlich durch Dunkelfärbung der ausgeschiedenen krystallinischen Verbindungen bemerklich machen) spalten schon beim Auswaschen mit Wasser oder Ammoniak die addierte Salzsäure wieder ab. — Auch die Kondensation von Carvenon mit Benzaldehyd [A. 305, 271 (1899)] läßt sich schon mit Hilfe rauchender Salzsäure, wenn auch etwas langsamer als unter den bisher eingehaltenen Bedingungen, bewerkstelligen.

Digitized by Google

die in Rücksicht auf das *Sabinaketon* insofern noch Bedeutung hat, als dieses Keton unter Anwendung alkalischer Kondensationsmittel überhaupt zu keinen festen Verbindungen führt, während die unten zu beschreibende krystallisierte Substanz sich zu einer bisher fehlenden leichten *Charakterisierung* des Sabinaketons sehr gut eignet.

Nopinon.

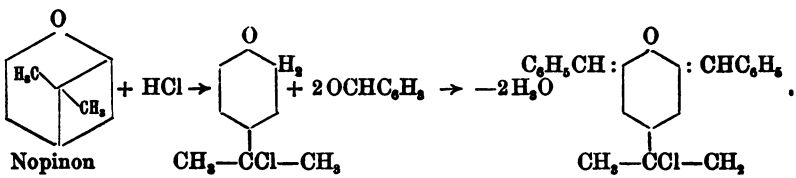
1 Mol. Nopinon, 2 Mol. Benzaldehyd werden in etwa dem gleichen Volum Alkohol gelöst, mit ebenso viel rauchender Salzsäure vermischt und das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

Nach Verlauf einiger Tage hat sich ein krystallinischer Niederschlag ausgeschieden, der auf Glaswolle gesammelt und mit etwas Alkohol ausgewaschen wird. Nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform unter Zusatz von etwas Alkohol erhält man gelbe Nadeln vom Schmelzp. 148—149°.

0,2110 g Subst.: 0,0824 g AgCl.

$C_{22}H_{25}OCl$ Ber. Cl 10,05 Gef. Cl 9,66.

Vorgang:



Nopinon

Wenn man Nopinon bei Gegenwart von Alkali mit Benzaldehyd kondensiert, so erhält man, wie ich früher gezeigt habe[1]), eine sehr schön krystallisierende, fast farblose *Monobenzyliden*verbindung vom Schmelzp. 106°. In alkoholischer Lösung mit 1 Mol. Benzaldehyd und rauchender Salzsäure versetzt, liefert die Monobenzylidenverbindung die bei 148° schmelzende Dibenzylidenverbindung.

Verbanon.

Das reine Präparat, das ich der Freundlichkeit des Herrn Prof. Wienhaus verdanke, wurde unter den bei dem Nopinon angegebenen Bedingungen mit 2 Mol. Benzaldehyd bei An-

[1]) A. 313, 365 (1900).

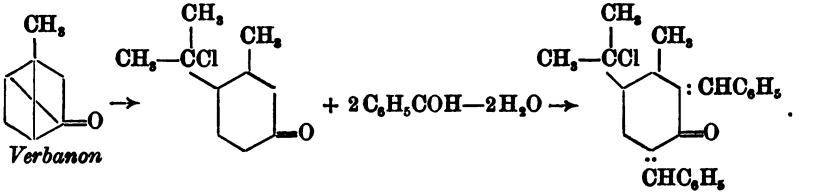
Digitized by Google

wesenheit von Salzsäure zur Kondensation gebracht. Es resultierten schwer lösliche Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 143° schmelzen.

0,0788 g[1]) Subst.: 0,2278 g CO_2, 0,0489 g H_2O, 0,0076 g Cl.

$C_{24}H_{25}OCl$	Ber. C 78,96	H 6,91	Cl 9,72
	Gef. „ 78,84	„ 6,94	„ 9,64.

Vorgang:



Verbanon

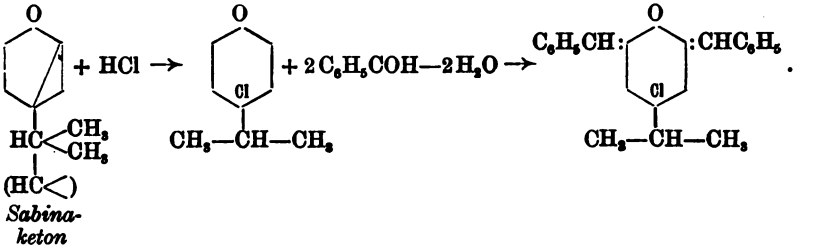
Sabinaketon.

3 ccm Sabinaketon werden mit 4 ccm Benzaldehyd und 10 ccm rauchender Salzsäure durchgeschüttelt. Wenn eine feste Ausscheidung beginnt, fügt man 10 ccm Alkohol und nach einiger Zeit nochmals ebensoviel Alkohol hinzu. Der entstehende gelbe krystallinische Niederschlag wird aus Chloroform unter Zusatz von etwas Alkohol umkrystallisiert. Die sehr schwer löslichen harten Krystalle schmelzen bei 157°.

0,3060 g Subst.: 0,1194 g AgCl.

$C_{23}H_{23}OCl$	Ber. Cl 10,05	Gef. 9,65.

Vorgang:



Sabinaketon

Ein entsprechendes, selbst in Eisessig sehr schwer lösliches Kondensationsprodukt, gibt Sabinaketon mit *Anisaldehyd*; Schmelzp. 198°.

[1]) Analyse nach Dennstedt.

Digitized by Google

Zur Geschichte der Siedepunkte stereoisomerer Modifikationen bei alicyclischen Verbindungen.

von *O. Wallach.*

(Abhandlung CXXIX).

Lange Zeit hat man, und zwar wesentlich gestützt auf A. von Baeyers Erfahrungen[1]), angenommen, daß *cis-* und *trans*-Isomere in der alicyclischen Reihe stets *gleichen* Siedepunkt zeigten und hat entgegenstehende Angaben skeptisch bewertet.

Als ich 1913 fand[2]), daß wenn man *Isothujon*, $C_{10}H_{16}O$, unter Anwendung verschiedener Methoden (d. h. Reduktion mit Natrium durch den Alkohol hindurch oder Reduktion auf katalytischem Wege) in *Thujamenthon*, $C_{10}H_{18}O$, überführt, zwei *ganz verschiedene* gesättigte *Ketone* entstehen, denen auch in den Eigenschaften wesentlich voneinander abweichende *Alkohole* und *Amine* entsprechen, was namentlich in der großen Verschiedenheit ihrer *Siedepunkte*[3]) in die Erscheinung tritt, konnte man noch geneigt sein anzunehmen, es handle sich hier nicht um physikalische, sondern um chemische Isomerie.

Die damals als *α-* und *β*-Thujamenthon zunächst unterschiedenen Verbindungen wurden deshalb dem oxydativen Abbau unterworfen, lieferten dabei aber *völlig identische* Produkte, so daß chemische Isomerie als ausgeschlossen gelten konnte. Dann setzten die schönen und verdienstlichen Arbeiten von Skita ein[4]), durch die bewiesen wurde, daß man bei Anwendung verschiedener Reduktionsmethoden auf dasselbe aromatische Ausgangsmaterial zu stereoisomeren alicyclischen Verbindungen gelangen könne, die sich auch im *Siedepunkt deutlich unterscheiden.*

---

[1]) Baeyer fand den Siedepunkt des *trans*-Terpin bei 263—265°, während ich den für *cis*-Terpin bei 258,5° angegeben hatte. Er schreibt darauf Ber. **26**, 2866 (1893): Da ich sonst für die *cis-* und *trans*-Verbindungen *immer den gleichen Siedepunkt gefunden habe*, so lasse ich dahingestellt . . .

[2]) Ann. **408**, 163, 179 (1914).

[3]) A. **408**, 180 (1914).

[4]) Ber. **52**, 1519 (1919); **53**, 1242, 1797 (1920); A. **427**, 255 (1921).

Digitized by Google

Einen überzeugenden Beweis für das Vorkommen *nicht unerheblicher* Siedepunktsdifferenzen bei Stereoisomeren verdanken wir ferner Stoermer, dessen diesbezügliche Beobachtungen[1]) sich auf die Ester der stereoisomeren Zimtsäuren beziehen.

Nach diesen Feststellungen ist es wohl angezeigt, sich einiger älterer Literaturangaben zu erinnern, die sich auf Siedepunktsdifferenzen bei Stereoisomeren beziehen, denen bisher aber keine Aufmerksamkeit geschenkt wurde.

Daß *trans-Terpin*, wie Baeyer fand, etwas höher siedet als *cis-Terpin* wird man jetzt nicht mehr anzweifeln. 1893 erhielt ich beim Erhitzen von *Menthon* mit Ammoniumformiat zwei stereoisomere *Formylmenthylamine*[2]), von denen das eine (R) bei 117°, das andere (L) bei 102—103° schmilzt, durch Hydrolyse wurden daraus die freien Basen abgeschieden. Das R-*Menthlyamin* siedet bei 207—208° das L-*Menthylamin* bei 209—210°. Neuerdings habe ich festgestellt, daß auch die Formylverbindungen der beiden Basen sich im Siedepunkt unterscheiden. Das bei 102—103° schmelzende l-Formylmenthylamin siedet 4—5° höher als das bei 117° schmelzende d-Formylmenthylamin. Beckmann hat beobachtet[3]), daß gewöhnliches bei 207° siedendes l-Menthon nach der Inversion mit konz. Schwefelsäure in bei 208° siedendes d-Menthon sich verwandelt. Aus sonstigen bezüglich der Siedepunkte physikalisch isomerer Menthone vorliegenden Angaben in der Literatur kann man keine zuverlässigen Schlüsse ziehen. Schwanken doch die Siedepunktsangaben für das gewöhnliche, verhältnismäßig leicht ganz rein darstellbare, an der Luft unveränderliche Menthon bei verschiedenen Autoren zwischen 204—210°. Es liegt das natürlich daran, daß die für die Bestimmungen benutzten Thermometer nicht immer genügend zuverlässig waren oder daß keine ausreichenden Korrekturen in bezug auf die Stellung des Thermometers und den herrschenden Druck bei den Beobachtungen angebracht worden sind.

Wo es sich nur um *Vergleiche* handelt, ob die Siedepunkte stereoisomerer Verbindungen voneinander abweichen, wird man

---

[1]) B. **53**, 1283 (1920). Siehe auch v. Auwers, B. **57**, 437 (1924).
[2]) A. **276**, 296 (1893); **300**, 284 (1898).
[3]) A. **250**, 335 (1888).

Digitized by Google

zunächst auf eine Bestimmung des absoluten Siedepunkts verzichten können und nur Maßnahmen zu treffen haben, durch die eine sichere Ermittelung etwa vorhandener *Differenzen* gewährleistet wird. Ich habe diese Bedingungen immer dadurch herzustellen gesucht, daß die Siedepunktsbestimmungen der zu vergleichenden Stoffe in demselben Apparat, bei genau derselben Stellung des gleichen Thermometers (Faden ganz in Dampf) im Verlauf von etwa einer halben Stunde (um von Verschiedenheiten des äußeren Luftdrucks unabhängig zu sein) ausgeführt wurden. Auf diese Weise sind die Siedepunktsdifferenzen innerhalb der Thujamenthonreihe seinerzeit ermittelt. Neuerdings habe ich versucht ob sich Differenzen im Siedepunkt von *l-Menthon* und *i-Menthon* feststellen lassen. Das l-Menthon wurde durch Regeneration aus dem richtig schmelzenden Semicarbazon frisch dargestellt. Das i-Menthon wurde so gewonnen, daß man inaktives Δ'-Menthenon-3 auf katalytischem Wege reduzierte, das entstandene i-Menthon in sein bei 81° schmelzendes Oxim verwandelte, das mehrfach umkrystallisierte Oxim durch Schwefelsäure zerlegte, das zurückgewonnene Menthon nochmals durch das Semicarbazon reinigte und dieses wiederum hydrolysierte. Ein Vergleich der Siedepunkte der auf diese Weise dargestellten Ketone ergab: für *l-Menthon* 210—210,25°, für *i-Menthon* 210,5° (sehr konstant).

Ein Versuch, die Siedepunkte der sehr verschieden schmelzenden Menthonoxime (l-Menthonoxim 58°, i-Menthonoxim 81°) zu vergleichen, ergab keine brauchbaren Resultate, da auch bei schneller Destillation Zersetzung sich bemerklich macht, die zwar geringfügig ist, aber einen unkonstanten Siedepunkt bedingt.

Nachdem es einmal als zweifellos festgestellt gelten muß, daß stereoisomere Verbindungen sich im Siedepunkt — manchmal sogar recht wesentlich — unterscheiden können, wird es nötig, einige früher auf beobachtete Siedepunktsdifferenzen gegründete Schlußfolgerungen auf ihre Zulässigkeit nachzuprüfen, bzw. einzuschränken.

Das gilt u. a. für die Hinweise, die ich vor einiger Zeit bezüglich der Abhängigkeit der Siedepunkte cyclischer Ketone von der *Stellung der Substituenten zum Carbonyl* gegeben habe.[1])

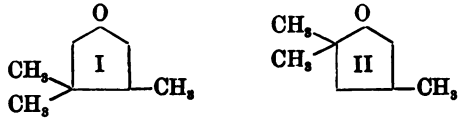
[1]) A. **397**, 181 (1913). Siehe auch v. Auwers, A. **420**, 84 (1919).

Digitized by Google

Für alle diejenigen Ketone, bei denen die Möglichkeit stereoisomerer Modifikationen vorliegt, wird nachzuprüfen sein, inwieweit sich die verschiedenen Modifikationen den aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten unterordnen. Das kompliziert die Klärung der in Betracht kommenden Fragen. Keinenfalls wird man künftig, wie es bisher meist geschehen ist, wenn auf verschiedene Weise unter verschiedenen Versuchsbedingungen gewonnene isomere Ketone (bei denen Stereoisomerie möglich ist) deutliche Abweichungen im *Siedepunkt* zeigen, ohne weiteres auf das Vorliegen von *chemischer* Isomerie schließen dürfen.

Im Hinblick darauf möchte ich kurz auf Versuche zurückkommen, die ich vor einiger Zeit mitgeteilt habe. *Trimethyläthylen* wurde durch den Amylennitrolacetessigester hindurch zu *Trimethylcyclopentanon* abgewandelt.[1])

Diesem könnte, wie seinerzeit erörtert wurde, die Konstitution I oder II zukommen.



Bezüglich der Eigenschaften, dieses Pentanons wurde seinerzeit angegeben: Siedep. 164—167°, *Oxim* Schmelzp. 105°, *Semicarbazon* Schmelzp. 209°. Da diese Konstanten unter Anwendung ziemlich kleiner Mengen Substanz ermittelt waren, sie von den zu erwartenden etwas abweichen (a. a. O.) und Zweifel aufkamen, ob das erhaltene Präparat ganz einheitlich gewesen sei, sind die Versuche unter den seinerzeit mitgeteilten Bedingungen mit etwas größeren Substanzmengen wiederholt worden. Dabei stellte sich heraus, daß das *Semicarbazon* des vorliegenden gesättigten *Trimethylpentanons* sich durch Krystallisation in zwei Fraktionen zerlegen ließ, deren eine schon bei 178°, die andere bei 214° schmolz. Nun wurden die verschieden schmelzenden Semicarbazone durch Erwärmen mit Oxalsäure zerlegt. Das niedrig schmelzende lieferte dabei ein Keton, das zwischen 162—168° siedet und dessen *Oxim* schon bei 78° schmolz. Aus dem höher schmelzenden Semicarbazon wurde dagegen ein Keton

[1]) A. 408, 203, 207 (1914).

Digitized by Google

vom Siedep. 167—171° abgeschieden, dessen *Oxim* erst bei 110° schmolz. Das früher aus Trimethyläthylen synthetisch aufgebaute *Trimethylpentanon* war also nicht ganz einheitlich gewesen. Es bleibt jedoch noch zu entscheiden, ob hier in dem oben angegebenen Sinne chemische oder ob nur physikalische Isomerie vorliegt. Die beobachteten verschiedenen Siedepunkte können nach den neuen Erfahrungen bei Entscheidung dieser Frage keine Ausschlag gebende Rolle mehr spielen.

Über Hydrazyle;

von *Stefan Goldschmidt.*

Gemeinsam mit *Anton Wolf*, *Emma Wolffhardt*, *Israel Drimmer* und *Simon Nathan.*

(IX. Mitteilung über Aminoxydation.[1])

[Aus den Chem. Instituten der Universität Würzburg und der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingelaufen am 20. März 1924.)

Die Hydrazyle[2]) sind eine Klasse von Verbindungen mit zweiwertigem Stickstoff von der allgemeinen Form (I). In Lösung stehen sie mit den dimolekularen Tetrazanen im Gleichgewicht. Nur das α,α-Diphenyl-β-trinitrophenylhydrazyl[3]) [(I) $R=C_6H_5$; $R'=C_6H_2(NO_2)_3$] ist in Lösung und im festen Zustande völlig monomolekular.

$$\text{(I)}\quad 2[R_2N{-}N{-}R'] \rightleftharpoons (R_2N{-}N{-}R')_2\ \text{(II)}.$$

Die Untersuchung der bei diesen Verbindungen herrschenden Gleichgewichtsverhältnisse hat zu Widersprüchen[3]) mit dem Thiele-Wernerschen Prinzip geführt; andrerseits zeigte sich,

---

[1]) VIII. Mitteilung A. **434**, 265 (1923).

[2]) B. **53**, 44 (1920); **55**, 616, 628 (1922). [3]) a. a. O.

Digitized by Google

daß auch die Erfahrungen Wielands über den Zusammenhang zwischen Substitution und Dissoziationsgrad bei den Tetraarylhydrazinen[1]) hier keine Anwendung finden können. Um diese Fragen weiter zu klären, erschien die Fortführung der Untersuchungen über Hydrazyle geboten. Insbesondere mußte sich zeigen, ob die Abänderung des Thiele-Wernerschen Prinzips, wie sie Schlenk infolge der Existenz des Pentaphenyläthyls durchgeführt hat[2]), die theoretischen Zusammenhänge zwischen einzelnen Hydrazylen klarer erkennen läßt.

I. Triarylhydrazyle Ar_2N-NAr'.

Aus dieser Klasse kennen wir bis jetzt nur das sehr zersetzliche Triphenylhydrazyl und das monomolekulare α,α-Diphenyl-β-trinitrophenylhydrazyl. Bei den außerordentlichen Schwierigkeiten, die sich einer allgemeinen Synthese der Triarylhydrazine entgegenstellten[3]), erschien die Kenntnis neuer Mitglieder dieser Gruppe nur möglich, indem man das Triphenylhydrazin selbst als Ausgangsmaterial wählte. Durch Einwirkung von Äthyl-hypochlorit bei tiefer Temperatur konnten wir, wohl über das N-Chloramin-, das α,α-Diphenyl-β-p-chlorphenylhydrazin (IV) erhalten, dessen Konstitution durch Reduktion zu Diphenylamin und p-Chloranilin bewiesen wird.

$$\text{III } (C_6H_5)_2N-NHC_6H_5 + C_2H_5OCl \rightarrow \text{IV } (C_6H_5)_2N-N(H)C_6H_4Cl + C_2H_5OH$$
$$\xrightarrow{PbO_2} \text{V } (C_6H_5)_2N-N-C_6H_4Cl.$$

Das daraus durch Oxydation entstehende Tetrazan gleicht in Eigenschaften und Farbe völlig dem Hexaphenyl-tetrazan, von dem es sich nur durch größere *Beständigkeit* und *stärkeren Dissoziationsgrad* unterscheidet. Denn bei -20^0 ist es in Lösung bereits völlig in das Hydrazyl (V) dissoziiert. Dies ergibt die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes beim Verdünnen dieser Lösungen, ebenso wie aus dessen Ungültigkeit bei -70^0 zu folgern ist, daß hier noch das Gleichgewicht (I⇌II) besteht. Trotz der größeren Beständigkeit ist es uns nicht gelungen, das

[1]) A. **381**, 156, 200, 390 usw. (1911).

[2]) B. **55**, 2286 (1922). Auf die Analogie von Penta-phenyläthan und Triphenylhydrazin wurde von G. schon früher hingewiesen und die Existenz des Äthyls als wahrscheinlich bezeichnet. B. **53**, 53 (1920).

[3]) B. **55**, a. a. O.

Digitized by Google

Tetrazan durch ähnliche Aufarbeitung wie beim Triphenylhydrazyl bei — 70° in krystallisierter Form zu isolieren, da es keinerlei Neigung zur Krystallisation unter diesen Bedingungen zeigt.

Versuche auf analogem Wege zu anderen Substitutionsprodukten, z. B. Nitroverbindungen zu kommen, hatten bis jetzt keinen Erfolg.

II. α,β-Diaryl-α-acylhydrazyle

$$Ar(R.CO)N—\dot{N}—Ar. \quad (VI)$$

Während die Hexa-aryltetrazane sich durch sehr weitgehende Dissoziation auszeichnen, sind die durch die Untersuchungen von Goldschmidt und Euler[1]) bekannt gewordenen Vertreter dieser Gruppe, die aus den Acyl-hydrazobenzolen entsteht, nur sehr wenig dissoziiert. Sie ordnen sich dabei folgendermaßen: αβ,α′β′-Tetraphenyl-α,α′-diacetyltetrazan < αβ,α′β′-Tetraphenyl-α,α′-dibenzoyltetrazan < αβ,α′β′-Tetratolyl-α,α′-diacetyltetrazan < αβ,α′β′-Tetratolyl-α,α′-dibenzoyltetrazan.

Hieraus kann man folgern, daß bei Substitution durch eine *bestimmte* Acylgruppe der Dissoziationsgrad des Tetrazans wächst, wenn man Phenyl durch das positivere Tolyl ersetzt. *In Bestätigung dieser Regelmäßigkeit konnten wir feststellen, daß das αβ,α′β-Tetra-m-dimethylaminophenyl-α,α′-diacetyltetrazan*[2]) *wie die Hexaaryltetrazane sehr weitgehend, wenn nicht völlig in das blauschwarze Hydrazyl* (VI Ar = $C_6H_4N(CH_3)_2$(-m)) *gespalten ist.* Die exakte Feststellung dieses Gleichgewichts war wegen der außerordentlichen Zersetzlichkeit des Radikals unmöglich.

Andrerseits ergaben die erwähnten Untersuchungen, daß bei gleichbleibenden Arylgruppen die Dissoziation des Tetrazans wächst, wenn man Acetyl durch Benzoyl ersetzt. Nun ist aber die elektrolytische Dissoziationskonstante der Benzoesäure größer als die der Essigsäure. Man konnte deshalb schließen, daß *die eingeführte Acylgruppe die Dissoziation des Tetrazans vergrößern werde, wenn die el. Dissoziationskonstante der Säure größer geworden ist.* Eiu besonders geeignetes Material für die Prüfung dieser Frage bilden die Essigsäure und ihre Chlorsubstitutions-

[1]) B. 55, 616 (1922).

[2]) Natürlich wäre der Vergleich der m- und p-Verbindung interessant gewesen, aber Bis-p-dimethylamino-hydrazobenzol ist nicht zugänglich; die Reduktion der Azoverbindung führt sofort zum Amin.

Digitized by Google

produkte, deren Dissoziationskonstanten sich sehr stark unterscheiden. Wir haben deshalb die zugehörigen Tetrazane analog wie früher hergestellt und hinsichtlich ihrer Dissoziation verglichen. Dies gelingt aber wegen des sehr geringen Dissoziationsgrades nur auf indirektem Wege.

α,α-Diphenyl-β-trinitrophenyl-hydrazin und die meisten Hydrazyle setzen sich folgendermaßen um:

$$\underset{a}{(C_6H_5)_2N{-}N(H)C_6H_2(NO_2)_3} + \underset{b'}{C_6H_5(RCO).N{-}N{-}C_6H_5} \quad :$$

$$\underset{B}{\overset{A}{\rightleftharpoons}} \underset{a'}{(C_6H_5)_2N{-}N{-}C_6H_2(NO_2)_3} \quad : \quad + \underset{b}{C_6H_5(RCO)N{-}N(H)C_6H_5}.$$

Da nur das im Gleichgewicht vorhandene Hydrazyl (b'), nicht das ungespaltene Tetrazan sich umsetzt, *ist* bei rascher Arbeit *die Größe des Umsatzes ein ungefährer Maßstab für die Dissoziation des Tetrazans.* Vergleichend kann man so in äquimolekularen Lösungen mehrere Tetrazane nebeneinander beurteilen. Da hier aber der Dissoziationsgrad minimal ist, muß man, um die Reaktion überhaupt sichtbar zu machen, längere Zeit aufeinander einwirken lassen. Die schließlich dabei gebildete Menge Hydrazyl (a') hängt von folgenden Faktoren ab: 1. von der Geschwindigkeit der Reaktion A, die nach unseren Erfahrungen sehr groß ist, wenn ein großer Hydrazin-Überschuß vorhanden ist[1]); 2. von der im Gleichgewicht vorhandenen Menge Hydrazyl (b'); 3. von der Nachbildungsgeschwindigkeit dieses Hydrazyls; da wir äquimolekulare Lösungen einander nahestehender Hydrazyle vergleichen, wird sich diese in ähnlichen Größenverhältnissen bewegen. Die gebildete Menge *Diphenyl-trinitrophenylhydrazyl* wird also *einen Maßstab* für den *Dissoziationsgrad* der verglichenen Tetrazane darstellen.

$\alpha\alpha',\beta\beta'$-Tetraphenyl-	α,α'-Dibenzoyltetrazan	> Benzoesäure	$k = 6{,}6.10^{-5}$
	„ Diacetyltetrazan	> Essigsäure	$1{,}86.10^{-5}$
	„ Dipropionyltetrazan	> Propionsäure	$1{,}45.10^{-5}$
	„ Di-chloracetyltetrazan	> Chloressigsäure	$1{,}55.10^{-3}$
	„ Bis-dichloracetyltetrazan	> Dichloressigsäure	$5{,}0.10^{-2}$
	—	[2]) Trichloressigsäure	$2{,}0.10^{-1}$

[1]) Besonders, wenn der Dissoziationsgrad von Hydrazyl b' und a' sehr verschieden ist.

[2]) Das Trichloracetyl-hydrazobenzol konnten wir nicht erhalten; die Reaktion führte hier offenbar nur zu einer Anlagerungsverbindung, da die Aufarbeitung nur Benzidin und Hydrazobenzol ergab.

Digitized by Google

Man *ersieht* aus der Reihenfolge, *daß die vermutete Beziehung zwischen elektrolytischer Dissoziationskonstante des Säurerestes und der Dissoziation der Tetrazane nicht gültig ist.* Da die Propionylverbindung zwar das leichtest lösliche, aber nicht am stärksten dissoziierte Tetrazan bildet, so kann auch nicht etwa ein einfacher Zusammenhang zwischen Dissoziationsgrad und Löslichkeit hier bestehen.

III. α,α-Diaryl-β-acylhydrazyle
$(Ar)_2.N-NCOR$. (VII)

a) Carbonsäure-derivate.

Im Zusammenhang mit den eben erwähnten Untersuchungen ergab sich die Frage, ob auch in den isomeren α,α-Diphenyl-β-acylhydrazinen die Beweglichkeit des Hydrazinwasserstoffs erhalten bleibt und welchen Dissoziationsgrad die eventuell daraus entstehenden Tetrazane aufweisen. Diese Hydrazine bilden sich, soweit sie nicht schon bekannt sind, durch Umsatz von as-Diphenylhydrazin mit Säurechloriden oder Anhydriden.[1])

$$\left.\begin{array}{l} 2(C_6H_5)_2N-NH_2 + R.COCl \\ \longrightarrow (C_6H_5)_2NNH_2.HCl + (C_6H_5)_2N-N(H)COR \end{array}\right\} \text{(VIII)}.$$

In der Hoffnung, daß hier ähnliche Beziehungen gelten wie in der isomeren Reihe, haben wir zunächst die Acetylverbindung (VIII) ($R = CH_3$) oxydiert. Wir erhielten das Tetrazan als farblosen Körper, der in Lösung bei Zimmertemperatur äußerst schwach dissoziiert ist. Es steht in dieser Hinsicht zwischen der isomeren (VI) Acetyl- und Benzoylverbindung. Dies folgt aus der Molekulargewichtsbestimmung und durch analogen Vergleich mit seinen Isomeren wie oben.

Versetzt man Lösungen des *Benzoyl-α,α-Diphenylhydrazins* (VIII $R = C_6H_5$) mit Bleidioxyd, so läßt die sofort auftretende, tief blutrote Färbung erkennen, daß hier *ein sehr weitgehend gespaltenes Tetrazan* vorliegen muß. Da diese Oxydationsmethode ziemlich lange Zeit zu ihrer präparativen Durchführung beansprucht, und da sich andererseits Lösungen des Tetrazans, wie Beständigkeitsversuche ergeben haben, ziemlich schnell zersetzen, war sie für die Darstellung der Tetrazane und deren

[1]) Über eine andere merkwürdige Bildung vgl. Tafel B. 25, 414 (1892).

Digitized by Google

Untersuchung wenig geeignet. Nach mancherlei Versuchen *haben wir* schließlich stets *das Hydrazin in Natriumäthylat und Alkohol gelöst und mit wäßriger Ferricyankaliumlösung oxydiert.* Durch Zugabe von Wasser kann man dann das Tetrazan völlig herauswerfen. Da es aber in dieser Form nur schwer zu filtrieren ist und sich dabei zersetzt, haben wir hier wie auch bei den meisten bearbeiteten Homologen auf die Darstellung verzichtet und *durch Ausschütteln mit Lösungsmitteln uns Lösungen bereitet, in denen man Reaktionen und Gleichgewichtsverhältnisse befriedigend studieren konnte.*

Lediglich[1]) bei der *o-Nitrobenzoylverbindung* (VII R = o-Nitrophenyl), die den kleinsten Dissoziationsgrad aufweist, haben wir durch *fraktionierte Fällung seiner toluolischen Lösung mit Petroläther das Tetrazan in hellgelben Krystallen hergestellt,* die sich bei Lichtausschluß viele Stunden unverändert halten, aber wie die quantitative Bestimmung ergab, nicht völlig frei von Hydrazin waren.

Gleichgewichtsverhältnisse.

Bei der Oxydation dieser Hydrazine, besonders deutlich bei der Benzoylverbindung, *konnten wir feststellen, daß primär das Radikal entsteht, das sich erst sekundär zum Tetrazan polymerisiert;* denn nach der Oxydation erhält man sofort eine tiefrote Fällung, die sich erst im Verlaufe einiger Sekunden unter Polymerisation entfärbt. Diese Erscheinung ist nur dann zu verstehen, *wenn die Einstellung des Gleichgewichts ein Zeitvorgang ist.*

Bei Verbindungen mit zweiwertigem Stickstoff haben sich bis jetzt nur bei den *αβ,α′,β′-Tetraaryl-α,α′-diacyltetrazanen*[2]) Anhaltspunkte ergeben, daß der Dissoziationsvorgang Zeit beansprucht. Dagegen weiß man dies schon lange vom *Hexaphenyläthan,* bei dem die Farbe erst einige Sekunden nach dem Lösen auftritt.

Bei Derivaten des einwertigen Sauerstoffs, den *9-Alkoxy-*

[1]) Auch aus einer ätherischen Lösung der Benzoylverbindung kann man bei raschem Abblasen farblose Krystalle erhalten, die sich wieder rot in Äther lösen (Tetrazan).

[2]) B. 55, 620 (1921).

Digitized by Google

10-phenanthroxylen[1]), haben Goldschmidt und Schmidt festgestellt, daß dieser Vorgang mehrere Stunden beansprucht.

Die $\alpha\alpha,\alpha'\alpha'$-Tetraphenyl-diacyltetrazane stehen in der Mitte zwischen den beiden letztgenannten Verbindungstypen; dies erweist sich folgendermaßen:

Fast alle Hydrazyle kann man durch Umsatz mit Hydrochinon quantitativ titrimetrisch bestimmen:

$$2\,R_2N{-}\dot{N}{-}R' + C_6H_4(OH)_2 \rightarrow 2\,R_2N{-}NHR' + C_6H_4O_2.$$

Führt man diese Reaktion mit einem der neuen Hydrazyle (z. B. der Benzoylverbindung) aus, so tritt *augenblicklich Entfärbung der roten Lösung* ein; aber die rote Farbe beginnt nach einigen Sekunden *wiederzukehren* und vertieft sich immer mehr, bis der Gleichgewichtszustand eingetreten ist. *Diese Erscheinung läßt nur die Deutung zu, daß in der roten Lösung ein zeitlich sich einstellendes Gleichgewicht zwischen Hydrazyl und Tetrazan besteht und daß durch Hydrochinon das Gleichgewichtshydrazyl weggenommen wird.* Dieser Vorstellung entsprechend kann man durch nochmalige Zugabe von Hydrochinon wieder entfärben und dieses Spiel so lange fortsetzen, bis alles Tetrazan in Hydrazin übergeführt ist, das man auch schließlich nach der Aufarbeitung aus diesen Lösungen wiedergewinnen kann.

Soll sich dieses Verfahren dazu eignen, um in den Lösungen dieser Hydrazyle das *Gleichgewicht quantitativ* zu ermitteln, so muß es sich *so schnell durchführen lassen, daß erhebliche Mengen Radikal während der Titration nicht nachgebildet werden.* Dies kann nur der Fall sein, wenn die *Nachbildungsgeschwindigkeit des Radikals nicht allzu groß* ist und wenn das *Hydrochinon* sich *momentan umsetzt*; dies ist im allgemeinen so, nur in einzelnen Fällen mußten wir das Hydrochinon zweckmäßig durch das prompter wirkende Hydrazobenzol ersetzen. Die *Nachbildungsgeschwindigkeit* eines Radikals wird, wie wir festgestellt haben, von *zwei Faktoren* beeinflußt: Einmal *steigt sie stark mit der Temperatur*; erst wenn man bei -18^0 arbeitet, wird sie klein genug (nur aus besonderen Gründen wurden daher andere Temperaturen gewählt). Ferner *nimmt die Nachbildungsgeschwindigkeit mit steigender Verdünnung ab*:

[1]) B. 55, 3202 (1921).

Digitized by Google

Tetrazan: α,α′-Tetraphenyl-	Lösungsmittel	Proc. Radikal bei $V = 300$	Dissoziationskonstante k bei $t = -18^0$ [1]	Löslichkeit [2] $t = 25^0$ Hydrazin	Löslichkeit [2] $t = 25^0$ Tetrazan	El. Dissoziationskonstante der Säure $t = 25^0$ [3]
Diacetyl-	Äther	sehr wenig <	Unterschiede klein	0,179	0,341	$1{,}86.10^{-5}$
	Tetrachlorkohlenstoff	<	klein	0,071	3,29	
	Toluol	<	groß	0,181	2,79	
	Chloroform	<	groß	0,397	37,5	
Dibenzoyl-	Äther	16	$8{,}2.10^{-5}$	0,114		$6{,}6.10^{-5}$
	Tetrachlorkohlenstoff	17	$1{,}2.10^{-4}$	0,034		
	Toluol	*24*	$2{,}0.10^{-4}$	*0,126*		
	Aceton	27	$3{,}3.10^{-4}$	2,496		
	Chloroform	56	$2{,}5.10^{-3}$	1,351		
Dianisoyl	*Toluol*	*30*	$4{,}3.10^{-4}$	0,094		$3{,}2.10^{-5}$
Di-o-Nitrobenzoyl	„	*4*	$4{,}5.10^{-6}$	*0,060*		$6{,}5.10^{-3}$
Di-m-Nitrobenzoyl	„	*50*	$2{,}3.10^{-3}$	*0,075*		$3{,}5.10^{-4}$
Di-p-Nitrobenzoyl	„	*39*	$5{,}3.10^{-4}$	*0,150*		$4{,}0.10^{-4}$

[1]) Mittelwerte. [2]) Löslichkeit in 100 ccm in Gramm. [3]) Nach Landolt-Börnstein.

Digitized by Google

Dibenzoyl-$\alpha\alpha, \alpha'\alpha'$-tetraphenyltetrazan. — 18°.

Verdünnung $V =$	110	165	245	1228	1370	1790
Nach 30 Sek. haben Proc. Radikal des im Gleichgew. vorhand. sich nachgebildet	85	75	58	23	19	18

Man muß deshalb in großer Verdünnung arbeiten.

Bei Einhaltung dieser Bedingungen gelingt es, die Gleichgewichtsverhältnisse dieser $\alpha\alpha, \alpha'\alpha'$-Tetraphenyl-diacyltetrazane in Abhängigkeit von Temperatur, Konzentration und Lösungsmittel mit einer Genauigkeit zu ermitteln, wie sie die bis jetzt allein durchführbare Methode der Molekulargewichtsbestimmung wegen ihrer sehr großen Fehlerquellen niemals erreichen konnte (vgl. Tab. S. 201). Vor allem kann man sie auch dann noch zur Anwendung bringen, wenn Radikale wie hier sehr unbeständig sind und wenn der Dissoziationsgrad so klein ist, daß die Molekulargewichtsmethode wegen ihrer Fehler versagt (o-Nitrobenzoylverbindung).

Theoretische Folgerungen.

Die neue Bestimmungsmethode hat es möglich gemacht, auf dem Gebiet der Hydrazyle manche Fragen einer Prüfung zu unterziehen, die für die ganzen Radikale von Wichtigkeit sind. Die mit dem *Dibenzoyltetrazan* in den verschiedensten Konzentrationen ausgeführten Bestimmungen zeigen, *daß mit zunehmender Verdünnung der Dissoziationsgrad völlig entsprechend dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz zunimmt*; dies prägt sich ja auch in der recht guten Übereinstimmung von K aus.

Eine weitere Beobachtung ist, *daß der Dissoziationsgrad außerordentlich von dem Lösungsmittel beeinflußt wird.* Auf Grund der van't Hoff-Dimrothschen Überlegungen[1]) ist zu erwarten, daß diese Einwirkung mit der Löslichkeit von Tetrazan und Hydrazyl in dem betreffenden Lösungsmittel eng zusammenhängt. Man müßte also zur Prüfung die Löslichkeit der beiden Formen bestimmen. Dies ist aber hier völlig ausgeschlossen. Als einziger Ausweg bleibt, um überhaupt ein Vergleichsmaterial zu erhalten, die *Löslichkeitsbestimmung der einzelnen*

[1]) Dimroth, A. 377, 131 (1910). Die Überlegungen sind dort nur für Isomere angestellt, lassen sich aber mit entsprechenden Abänderungen auch auf Polymere, um die es sich hier handelt, übertragen.

Digitized by Google

Hydrazine, die ja schließlich den Tetrazanen sehr nahe stehen und daher in den Beziehungen zwischen den Löslichkeiten auf die es hier nur ankommt, ähnliche Verhältnisse aufweisen werden. Um über diese Frage Auskunft zu bekommen, haben wir schließlich noch die Löslichkeit des Diphenyl-acetylhydrazins und seines Tetrazans bestimmt. Die Dissoziation dieses Tetrazans ist so klein, daß der analytische Weg der Bestimmung versagt. Um aber doch den Grad der Dissoziation in verschiedenen Lösungsmitteln vergleichen zu können, haben wir uns der gleichen Methode wie oben bedient. *Man sieht daraus, daß die Zunahme von Dissoziationsgrad und Löslichkeit der Tetrazane Hand in Hand gehen.* Zugleich geht aber aus diesen Bestimmungen hervor, daß die Löslichkeitsbestimmungen der Hydrazine nur für gröbere Vergleiche — aber in gleichem Sinne — brauchbar sind.

Aus den Löslichkeitsbestimmungen darf man aber auch für den *Vergleich verschiedener Tetrazane* den Schluß ziehen, daß hier die gefundene Beziehung sicher *nicht allein* die verschiedenen Dissoziationsverhältnisse zu erklären vermag. Viel mehr als diese spielen hier *konstitutive Einflüsse* eine Rolle. Die beiden können sich überlagern oder auch einander entgegenarbeiten. *Mit Bestimmtheit kann man auch hier folgern, daß der konstitutive Einfluß nicht mit der elektrol. Dissoziation des Säurerestes zusammenhängt.*

Wichtig erschien, besonders mit Rücksicht auf die Erfahrungen Gombergs bei Diphenyl-β-naphthylmethyl[1]), die Beantwortung der Frage, ob die *analytisch* ermittelten Dissoziationsverhältnisse mit den *colorimetrisch* ermittelten übereinstimmen. Wir haben zu diesem Zwecke colorimetrische Vergleiche von Lösungen des Dibenzoyl-tetraphenyltetrazans verschiedener Konzentration in gleichen und verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt (siehe Tab. auf S. 204). Die Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung ist genügend, wenn man berücksichtigt, daß die Fehlerquellen ziemlich groß sind (0°, daher ungenaue Dissoziationskonstante usw.).[2])

---

[1]) Am. Soc. **44**, 1810 (1922).

[2]) Die Versuche sollen mit geeignetem Colorimeter (Kühlvorrichtung) wiederholt werden.

Digitized by Google

β,β'-Dibenzoyl-$\alpha\alpha,\alpha'\alpha'$-tetraphenyltetrazan. 0°.

Lösungsmittel	Konzentration	Dissoziation err.	Verh. d. Schichtd. Gef.	Ber.
Äther	n/735	42,2 %	1 : 2,8	1 : 2,9
	n/3675	72,2		
Äther	n/80	18	1 : 1,5	1 : 1,3
Aceton	n/290	52		

Recht merkwürdig sind auch die Dissoziationsverhältnisse der *drei isomeren Nitrobenzoylverbindungen.* Nach den Valenzbeanspruchungsvorstellungen sollte man erwarten, daß o- und p-Verbindung sich sehr nahe stehen, während die m-Verbindung sich ganz anders verhalten sollte, ganz gleichgültig, ob man den Einfluß des Nitrobenzoylrestes bei der Dissoziation in einer Schwächung oder Stärkung sieht. Der Versuch hat ergeben, daß die o-Verbindung ganz abseits steht, während m- und p- sich mehr gleichen, in Übereinstimmung mit den Verhältnissen bei der elektrolytischen Dissoziation. Daß hier nicht etwa die Löslichkeitsverhältnisse stärker in den Vordergrund treten, zeigt die ähnliche Löslichkeit des o- und p-Hydrazins.

b) Kohlensäurederivate.

Wir haben uns die Frage vorgelegt, ob auch durch Einführung anorganischer Säurereste die Oxydationsfähigkeit der Diaryl-acylhydrazine erhalten bleibt. Wir wählten zunächst die Kohlensäure, weil hier die zweimalige Substitution in ganz verschiedener Weise erfolgen kann (IX—XII.).

$RR'N—N(H)CO(OC_2H_5)$ (IX). $RR'N—N(H)—CO—N(H)—N(R)R'$ (XII).

$RR'N—NHCONHC_6H_5$ (X). $(C_6H_5)_2N—N—CO—N(H)—N(C_6H_5)_2$ (XIII).

$RR'N—NHCOCl$ (XI). $(C_6H_5)CH_3N—N—CO—N(H).N(CH_3)C_6H_5$ (XIV).

Das *Tetraphenylcarbazid* (XII) $R=R'=C_6H_5$ [1]) und das *Dimethyldiphenylcarbazid* (XII) ($R=C_6H_5$, $R'=CH_3$) [2]) werden durch Oxydationsmittel sofort angegriffen, indem tiefblaue bzw. lavendelblaue Lösungen entstehen. Daß in diesen Lösungen *Radikale* vorliegen, ergeben die sehr schnell eintretende *Zersetzung* wie ihre *Reaktionen.* Stickstoffdioxyd (nicht Stickoxyd), Brom und Triphenylmethyl reagieren sofort unter Entfärbung. Durch die quantitative Umsetzung mit *Hydrochinon,* die zum Hydrazin

[1]) Acree. B. **36**, 3157 (1903).

[2]) C. r. **129**, 1256 (1899); M. **29**, 918 (1908).

Digitized by Google

zurückführt (bzw. durch Bestimmung des entbundenen Chinons nach Willstätter), kann man feststellen, daß die *Radikale der Oxydationsstufe* (XIII) und (XIV)[1]) entsprechen. Dies ist wichtig, weil ja nicht ohne weiteres vorauszusehen war, ob nicht auch das *zweite N-Wasserstoffatom* der Dehydrierung unterliegen würde. Aus der schnellen Entfärbung einer Radikallösung, die durch sehr viel überschüssiges Bleidioxyd erfolgt, glauben wir aber schließen zu dürfen, daß diese Dehydrierung doch noch, wenn auch sehr viel schwieriger, erfolgen kann.

Die beiden Radikale sind in Lösung vollkommen monomolekular; denn auch durch Kühlung auf -70° erfolgt keine wahrnehmbare Aufhellung dieser Lösungen und in Übereinstimmung damit gilt beim Verdünnen das Beersche Gesetz.

Die beiden Radikale unterscheiden sich aber trotzdem *in ihrer Affinität zu Wasserstoff*[2]); denn nur das *Radikal (XIV)* setzt sich quantitativ mit *Hydrochinon* um und nur aus dem *Tetraphenylcarbazid* wird durch *Trinitrophenylhydrazyl die N-Dehydroverbindung in Freiheit gesetzt.* Diese Reaktion haben wir schließlich auch dazu benutzt, um das sehr schwer lösliche Radikal (XIII) in geringer Menge, wenn auch nicht in ganz reinem Zustand, zu isolieren.

Im Gegensatz zu diesen beiden Carbaziden läßt sich die Verbindung (IX) überhaupt nicht mehr dehydrieren, doch ist diese *Fähigkeit* im Chlorid (XI) und beim Triphenyl-semicarbazid (X) noch erhalten; man beobachtet hier das Radikal durch seine tiefe Färbung als außerordentlich unbeständige Zwischenstufe, die eine genaue Untersuchung nicht erlaubt. Beim Triphenylsemicarbazid haben wir bei längerer Oxydation schließlich Tetraphenyl-tetrazen als eines der Zersetzungsprodukte gefaßt, dessen Bildung wohl folgendermaßen zu deuten ist:

$$2(C_6H_5)_2N{-}N(H){-}CO{-}N(H)C_6H_5 \rightarrow 2(C_6H_5)_2N{-}N{:}CO{-}N{:}H\,C_6H_5$$

$$\rightarrow (C_6H_5)_2N{-}\underset{H}{N}{-}\underset{H}{N}{-}N(C_6H_5)_2 + 2\,C_6H_5N{=}C{=}O\,.$$

[1]) Der Einfachheit halber seien sie Mono-N-dehydrocarbazide benannt.

[2]) Man sieht hieraus, daß die *Einführung der Methylgruppe* eine *Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der dimolekularen Form* hervorrufen würde, wenn die Dissoziationsverhältnisse anders gelagert wären.

Digitized by Google

Das Phenylisocyanat haben wir allerdings nicht erhalten können.

Die Formulierung der Acyl-$\alpha\alpha$-diarylhydrazyle.

Darstellung und Eigenschaften lassen keinen Zweifel an der Radikalnatur und sprechen in Analogie zu anderen Vertretern dieser Gruppe dafür, daß man sie als *Hydrazyle formulieren* muß, wie wir das bisher stillschweigend getan haben. Allein die Tatsache, daß das N-Wasserstoffatom hier schwach saure Eigenschaften (Löslichkeit in Natriumäthylat) besitzt, gibt Veranlassung, *eine tautomere Formulierung mit einwertigem Sauerstoff* wenigstens zu diskutieren (XVI):

$$R_2N-\underset{\cdot}{N}-CO-R \quad (XV) \qquad R_2N-N=C(-O\cdot)-R \quad (XVI).$$

Wir dachten diese Frage *eindeutig* durch Untersuchung eines *Umsetzungsproduktes mit Triphenylmethyl* zu entscheiden, da wir annahmen, daß *nur* das Umsetzungsprodukt von (XVI) sich durch besonders leichte Verseifung zu Triphenylcarbinol und dem entsprechenden Hydrazin auszeichnen würde. Wir erhielten bei der Umsetzung von *Diacetyl-tetraphenyltetrazan* neben den beiden genannten Spaltstücken ein *Anlagerungsprodukt*, das beim Erwärmen mit Eisessig in Triphenylcarbinol und Acetyl-diphenylhydrazin zerfällt.[1]) Diese Versuche würden sehr für die *Formulierung* (XVI) sprechen, wenn nicht, wie wir nachträglich gefunden haben, auch im Triphenylmethylamin die C—N-Bindung sehr locker wäre; denn dieses zerfällt unter anderem bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Triphenylcarbinol und Acetamid.[2]) Und die hier in Frage kommenden Körper sind ja nur substituierte Triphenylmethylamine. Man kann also die aufgeworfene Frage nicht eindeutig beantworten, da es bis jetzt nicht möglich ist, scharf unterscheidende Reaktionen zwischen einwertigem Sauerstoff und zweiwertigem Stickstoff auszuführen. *Wir ziehen es daher vor, für*

[1]) Bei einem zweiten Versuch in Benzol erhielten wir an dessen Stelle ein Umlagerungsprodukt, bei dem die Triphenylmethylgruppe gewandert ist. Dies folgt daraus, daß man es mit Bleidioxyd wieder oxydieren kann.

[2]) B. 17, 741 (1884).

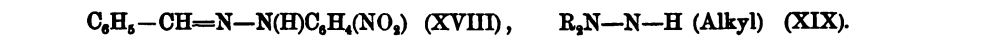
Digitized by Google

die neuen Radikale die gewählte Formulierung so lange beizubehalten, als nicht gewichtige Gründe dagegen sprechen. Im übrigen bleiben ja die erhaltenen Gesetzmäßigkeiten von der Beantwortung dieser Frage vollkommen unberührt.

IV. Versuch zur Synthese von Alkylhydrazylen.

Bei den Derivaten des zweiwertigen Stickstoffs ist in den *α,α-Diaryl-β-acylhydrazylen das Prinzip der rein aromatischen Substitution bereits völlig durchbrochen*; denn das Radikal-N-Atom trägt keine Arylgruppe mehr. Wir wollten nun versuchen, wie weit man die Arylgruppen durch Alkylgruppen ersetzen kann ohne die charakteristischen Eigenschaften der Hydrazine zu ändern.

Während das *α,α-Diphenyl-β-trinitrophenylhydrazin* sich zu einem äußerst beständigen Radikal oxydieren läßt, kann man beim α-Phenyl-α methyl-β-trinitrophenylhydrazin das Radikal nur *noch als sehr unbeständige* Zwischenstufe erkennen[1]), die bei ihrer Zersetzung einen komplizierten Körper $C_{26}H_{18}N_{10}O_9$ liefert, über dessen Konstitution wir nur aussagen können, daß er aus zwei Molekülen Hydrazin — wohl unter Wasseraustritt zwischen CH_3 und NO_2 — entstanden ist. Das *α,α-Dibenzyl-β-trinitrophenylhydrazin* (XVII), das wir wie die Isomeren aus Hydrazin und Pikrylchlorid darstellten, läßt sich ebenfalls noch sehr leicht oxydieren, ohne daß man allerdings ein intermediär auftretendes Radikal beobachten kann. Wir erhielten als *Oxydationsprodukt* schließlich nur das *Hydrazon* (XVIII)[2]), das unter *Elimination einer Benzylgruppe* entstanden ist.



(XVII) $(C_6H_5CH_2)_2N-N(H)C_6H_3(NO_2)_3 \rightarrow$ $\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!\!N-NC_6H_3(NO_2)_3 \rightarrow$

$C_6H_5-CH=N-N(H)C_6H_4(NO_2)$ (XVIII), R_2N-N-H (Alkyl) (XIX).

Besonders interessant ist natürlich die Kenntnis solcher Hydrazine, die die *Alkylgruppe am β-Stickstoff* tragen (XIX). Da diese aber, wenn sie durch primär oder sekundär gebundenes Alkyl substituiert sind, bei der Oxydation Hydrazone liefern,

---

[1]) Dieser enorme Einfluß der Methylgruppe ist um so merkwürdiger, als wir ihn beim N-Dehydro-dimethyl-diphenylcarbazid, das ja systematisch auch in diese Reihe zu zählen ist, nicht wiederfinden.

[2]) Curtius u. Dedichen, J. pr. 50, 273 (1894).

Digitized by Google

kam lediglich die Einführung tertiär gebundener Alkylgruppen in Frage. Wir haben die verschiedensten Versuche unternommen, um im Diphenylhydrazin ein Wasserstoffatom durch die tert. Butylgruppe zu ersetzen, aber ohne jeden Erfolg. Dagegen gewannen wir aus dem as.-Dibenzylhydrazin *tert.-Butyldibenzylhydrazin* [(XIX), R = Benzyl, Alkyl = $C(CH_3)_3$] mühelos, aber dieses zeigt keinerlei Oxydationsfähigkeit mehr.

Schließlich haben wir durch Umsetzung von Triphenylchlormethan mit Diphenyl-hydrazin und mit Hydrazobenzol die beiden *valenzchemisch interessanten Isomeren* (XX, XXII) erhalten. *Beide werden*, was sehr merkwürdig ist, *durch Bleidioxyd sehr leicht dehydriert;* allerdings die dadurch entstehenden Radikale haben wir nicht fassen können. Aus (XXI) erhält man Tetraphenyltetrazen, aus (XXIII) Azobenzol; diese entstehen wohl aus den unbeständigen Radikalen (XXI, XXIII) unter Abspaltung von Triphenylmethyl, das aber nach unsern Erfahrungen bei Gegenwart von Feuchtigkeit[1]) sofort in Triphenylcarbinol durch Oxydation übergeht; dieses haben wir auch erhalten.

(XX) $2(C_6H_5)_2N-N(H)C(C_6H_5)_3 \rightarrow 2(C_6H_5)_2N-N\vdots C(C_6H_5)_3$ (XXI) $\rightarrow$

$(C_6H_5)_2N-N=N-N(C_6H_5)_2 + (C_6H_5)_3COH$,

(XXII) $C_6H_5[(C_6H_5)_2C].N-N.(H)C_6H_5 \rightarrow$ (XXIII) $(C_6H_5)_2C(C_6H_5)N.N.C_6H_5$

$\rightarrow C_6H_5N=NC_6H_5 + (C_6H_5)_3COH$.

Die Versuche lassen erkennen, das die Aussicht alkylsubstituierte Hydrazyle zu erhalten, sehr klein sein wird, weil im allgemeinen die Beständigkeit dieser Radikale sehr gering zu sein scheint. Dagegen wird die Oxydationsfähigkeit der Hydrazine, soweit sich bis jetzt übersehen läßt, durch Einführung von Alkylgruppen zwar herabgemindert, aber nicht aufgehoben.

Für die Durchführung der Untersuchungen standen uns zum Teil Mittel der Japanstiftung zur Verfügung, der wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

V. Theoretische Zusammenfassung.

Die Hydrazyle und das Thiele-Wernersche Prinzip. Die Entdeckung des Pentaphenyläthyls[2]), dessen Existenz

[1]) B. 55, 3216 (1922). [2]) Schlenk, a. a. O.

Digitized by Google

ebenso wie die seines früher bekannten Analogons aus der Stickstoffreihe, des Triphenylhydrazyls, mit der ursprünglichen Formulierung des Thiele-Wernerschen Prinzips nicht in Einklang zu bringen ist, hat Schlenk veranlaßt, unter Anlehnung an dieses Prinzip sehr interessante Vorstellungen über die C—C-Bindung zu entwickeln, die sich kurz folgendermaßen zusammenfassen lassen: Wenn eine normale Bindung zwischen zwei C-Atomen — deren Festigkeit wollen wir mit K bezeichnen — zustande kommt, so können sich die beiden Atome oder Atomgruppen mit ganz *verschiedenen Affinitätsbeträgen m und m'* dabei beteiligen, d. h. die gleiche Bindung K kann zustande kommen dadurch, daß wir m und m' gleich oder m klein und m' groß (oder umgekehrt) wählen. Die sinngemäße Anwendung dieser Vorstellung auf das *Pentaphenyläthyl* erklärt dessen Eigenschaften nach Schlenk recht gut. (Triphenylmethyl m sehr klein, infolgedessen m' sehr groß; also bleibt am Diphenylmethylrest für die vierte Methanvalenz sehr wenig Affinität.)

Die gleiche Überlegung gibt auch für die Existenz des *Triphenylhydrazyls* eine plausible Erklärung, wenn man die C—C- durch die N—N- und N—C-Bindung ersetzt. *Sie führt aber bei den Homologen zu Widersprüchen.* Sie schließt nämlich für diese eine weitere Forderung in sich: Bauen wir Hydrazyle der allgemeinen Form $(C_6H_5)_2N—NR$ auf, wo nur R variiert werden soll, so muß bei diesen für die N—N-Bindung[1]) der Affinitätsbetrag m und damit m' konstant bleiben. *Es ist also zu erwarten, daß diese Hydrazyle um so stärker dissoziiert sein werden, je beweglicher die Wasserstoffatome in der Verbindung RNH_2 sind.* Vergleichen wir nach dieser Richtung: In den aromatischen Aminen steigt die Beweglichkeit der N-Wasserstoffatome durch Einführung positiver Gruppen in den Phenylkern, sinkt dagegen durch negative. Also sollte der Dissoziationsgrad in folgender Richtung abnehmen: Triphenylhydrazin → p-Chlortriphenylhydrazin → α,α-Diphenyl-trinitrophenylhydrazin. *Der Versuch hat gerade das Umgekehrte ergeben.* In den Säureamiden sind die Wasserstoffatome am Stickstoff recht unbeweglich gegenüber Oxydationsmitteln; *die Dissoziation der Acyl-α,α-diarylhydrazyle hätte sich also keinesfalls, wie es tatsäch-*

[1]) Für die C—C-Bindung im Pentaaryläthyl gilt die gleiche Betrachtung.

Digitized by Google

lich ist, in ähnlichen Verhältnissen wie die der Triarylhydrazyle bewegen dürfen. Würden wir aber aus diesen Tatsachen den umgekehrten Schluß ziehen, daß die Beanspruchung der Acylgruppen, z. B. der Benzoylgruppe, sehr groß ist, so müßten wir folgern, daß für den Rest $RCONC_6H_5$ *m* sehr klein (also *m'* sehr groß) ist; *es wäre also zu erwarten, daß Hydrazyle* $C_6H_5(RCO)N$ $—N—C_6H_5$ *sehr weitgehend dissoziiert sind; das ist nun aber gerade ausgesprochen nicht der Fall.*

Außer diesen Widersprüchen, die sich noch vermehren ließen, glauben wir, daß gegen die Schlenksche Auffassung auch allgemeine Bedenken bestehen. Der ganzen Betrachtung wird lediglich eine bestimmte Stelle im Molekül zugrunde gelegt. Es ist aber nicht einzusehen, warum sich eine derartige Verschiebung der Affinitätsverhältnisse lediglich auf das *eine, gewünschte Wasserstoffatom* erstrecken sollte. Wendet man aber diese Vorstellung auch auf sonstige Bindungsverhältnisse an, so kommt man zu eigenartigen *Schlußfolgerungen. Im Triphenylmethyl* ist die vierte Methanvalenz sehr klein. Daraus würde zu folgern sein, daß bei der Phenylgruppe *m* sehr klein ist; das steht gerade mit der ursprünglichen Thiele-Wernerschen Ableitung und mit der ganzen Erfahrung in Widerspruch.

Der Begriff Affinität drückt stets eine Beziehung zwischen zwei Atomen aus, z. B. *Affinität* der C—C-Bindung im *Hexaphenyläthan.* (Diese ist dann die maximale Arbeit, die wir bei der Vereinigung zweier Triphenylmethylmoleküle gewinnen können[1]); man kann sie aus der Gleichgewichtskonstanten errechnen.) *Man darf also folgerichtig überhaupt nicht von der Affinität eines Restes schlechthin sprechen.* Dies wäre nur dann wenigstens sprachlich richtig, wenn die Affinität aller Bindungen, die z. B. der Triphenylmethylrest einzugehen vermag, gleich wäre. Dies ist aber bestimmt nicht der Fall. Man vergleiche z. B. nur Hexaphenyläthan mit Triphenylcarbinol und Tetraphenylmethan. Dies folgt gerade auch aus den Widersprüchen[2]), zu denen die Arbeiten auf dem Gebiet der Valenzbeanspruchung geführt

[1]) Sackur, Die Chemische Affinität und ihre Messung. Braunschweig 1908.

[2]) Braun, B. 56, 2166 (1923).

Digitized by Google

haben. Und auch aus den vorliegenden Arbeiten müssen wir diesen Schluß ziehen.

Gesetzmäßigkeiten bei der Substitution der Hydrazyle.

Vergleichen wir alle bis jetzt bekannten Hydrazyle miteinander, so kann man feststellen, daß in sämtlichen zugrunde liegenden tertiären Hydrazinen der Stickstoff keine basischen Eigenschaften mehr hat, vielmehr *besitzt das N-Wasserstoffatom eher saure Eigenschaften.* Diese bilden also offenbar einen integrierenden Bestandteil für das Auftreten von Hydrazylen. Aber sie können nicht allein ausschlaggebend sein, weil ja sonst folgern würde, daß alle NH-Verbindungen, z. B. N_3H, Radikale liefern müßten. *Vergleichen wir auch jeweils die beiden am Aufbau beteiligten Stickstoffatome eines Hydrazins miteinander, so ergibt sich, daß sie stets einen erheblichen Unterschied in ihrem elektrochemischen Verhalten aufweisen,* z. B. beim Triphenylhydrazin ist der *Diphenylaminrest* schwächer basisch, also elektronegativer als der *Anilinrest,* beim Diphenyl-trinitrophenylhydrazin aber ist der *Diphenylaminrest* wieder elektropositiver als der *Trinitroanilinrest* und als die *Acylreste* bei den Diphenyl-acyl-hydrazinen. Wir glauben, daß diese noch sehr allgemeine Beziehung bei den weiteren Untersuchungen ein Führer sein kann.

Beschreibung der Versuche.

I. Über Triaryl-hydrazyle.

[Bearbeitet von *Anton Wolf.*]

α,α'-Diphenyl-β βp-chlorphenylhydrazin.

Zu einer Lösung von 1 g *Triphenylhydrazin* in trocknem Äther ließ man bei -80^0 eine Lösung von 0,360 g *Äthylhypochlorit* in Äther zutropfen. Hierbei schied sich aus der zuerst dunkel rotbraunen, dann helleren Lösung ein dicker, flockiger Niederschlag ab. Dann brachte man nach Zusatz von 1—2 Tropfen ätherischer Salzsäure und $^1/_2$-stündigem Stehen allmählich auf Zimmertemperatur, wobei sich der Niederschlag mit brauner Farbe löste. Man schüttelte einige Male mit Bicarbonat und destilliertem Wasser durch und destillierte die getrocknete Ätherlösung zum größten Teile im Vakuum ab. Den Rest ließ man freiwillig verdunsten. Aus den dunkel-

Digitized by Google

violetten Schmieren erhielt man nach Verreiben mit Methylalkohol farblose Krystalle, die zur Analyse in wenig Äther aufgenommen und mit Methylalkohol gefällt wurden. Die prismatischen Nadeln schmelzen bei 114—116° unscharf unter Dunkelfärbung und Zersetzung. Sie sind leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, schwerer in Äthyl- und Methylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Petroläther. (Ausbeute 70 Proc. d. Th.)

0,0775 g Subst.: 0,2083 g CO_2, 0,0353 g H_2O. — 0,1130 g Subst.: 9,3 ccm N (18°, 747 mm). — 0,1425 g Subst.: 0,0715 g AgCl.

$C_{18}H_{15}N_2Cl$	Ber. C 73,33	H 5,02	N 9,51	Cl 12,13
	Gef. „ 73,32	„ 5,1	„ 9,7	„ 12,41

Im Verhalten gegen starke Mineralsäuren, Licht und beim Erhitzen in Xylol gleicht das neue Hydrazin völlig dem Triphenyl-hydrazin.

Reduktion. Man reduzierte durch Eintragen in ätherisch-salzsaure Zinnchlorürlösung und schüttelte mit Natronlauge durch. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieben Krystalle, die mit verdünnter Salzsäure ausgezogen wurden. p-Chlor-anilin ging in Lösung und wurde als Acetylprodukt identifiziert. Farblose Nadeln, Schmelzp. und Mischschmelzp. 176°.

α,α-Diphenyl-p-chlorphenylhydrazyl.

2 g Hydrazin in etwa 150 ccm Methyl-äther wurde bei — 70° mit 60 g Bleidioxyd unter Rühren 1 Stunde oxydiert. Nun nahm man aus der Kühlung, ließ bis zum Siedepunkt des Methyläthers erwärmen und kühlte dann von neuem. Nachdem durch Umsatz mit Hydrochinon festgestellt war, daß das Hydrazin ganz oxydiert war, wurde wie beim Triphenyl-hydrazyl[1]) filtriert und bei — 60° der Methyläther abdestilliert. Es hinterblieb eine blaugrüne Masse, die auch auf Zusatz von Petroläther nur dunkelblaue Schmieren absetzte. Diese lösten sich in Lösungsmitteln mit tiefblauer Farbe, die auf Zusatz von Hydrochinon verschwand. Sie verhielten sich genau wie die Lösungen des Hydrazyls, die man direkt durch Oxydation erhielt, die auch zu allen weiteren Versuchen benützt wurden. Diese sind beständiger als Lösungen des Triphenyl-hydrazyls.

[1]) B. 53, a. a. O.

Digitized by Google

In bekannter Weise wurde festgestellt, daß beim Verdünnen bei — 70° das Beersche Gesetz nicht gilt, daß es dagegen bei — 20° gilt.

II. $\alpha\beta,\alpha',\beta'$-Tetraphenyl-$\alpha,\alpha'$-diacyltetrazane.

[Bearbeitet von *Israel Drimmer.*]

Chloracetyl-hydrazobenzol.

2 Mol. Hydrazobenzol und 1 Mol. Chlor-acetylchlorid wurden in ätherischer Lösung zur Umsetzung gebracht und die eingetretene Reaktion durch 3-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad vervollständigt. Der Niederschlag wurde zweimal mit dest. Wasser ausgekocht und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Die Blättchen schmolzen bei 163° unter Zersetzung. Ausbeute 80 Proc.

0,3670 g Subst.: 0,1992 g AgCl.

$C_{14}H_{13}ON_2Cl$ Ber. Cl 13,27 Cl Gef. 13,41.

α,α'-Di-chloracetyl-$\alpha\beta,\alpha',\beta'$-tetraphenyltetrazan.

5 g Chloracetyl-hydrazobenzol in 500 ccm Benzol werden mit 60 g Bleidioxyd 15 Stunden geschüttelt. Nach dem Absaugen und Nachwaschen wird das Benzol möglichst schnell im Vakuum abdestilliert und der braune, zähe Rückstand mit 15 ccm Äther verrieben. Nach mehrstündigem Stehen bei —20° scheiden sich Krystalle ab, die abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen werden. (Ausb. 44 Proc.) Zur Reinigung löst man in sehr wenig Chloroform und verdünnt mit 9 ccm Äther und 1 ccm Petroläther. Die gelblichen Prismen sind leicht löslich in Äther, spielend in Chloroform, Benzol, Toluol, unlöslich in Petroläther und schmelzen bei 111—112° unter Zersetzung.

0,1642 g Subst.: 0,3918 g CO_2, 0,0715 g H_2O.

$C_{28}H_{24}O_2N_4Cl_2$ Ber. C 64,87 H 4,67

Gef. „ 65,08 „ 4,87.

Molgew.-Best. (kryoskopisch):

0,2010 g Subst.: 11,0 g Benzol, $\Delta = 0{,}188°$.

M.-G. Ber. 518 Gef. 492.

Digitized by Google

Dichloracetyl-hydrazobenzol.

Darstellung wie oben. Man läßt unter tropfenweisem Zufügen von Dichloracetylchlorid 24 Stunden stehen. Schmelzp. 134°.

0,2036 g Subst.: 0,1815 g AgCl.
$C_{14}H_{12}ON_2Cl_2$ Ber. Cl 24,07 Gef. Cl 22,05.

Es ist trotz wiederholter Trennungsversuche nicht gelungen, die Substanz ganz rein zu erhalten. Die Verunreinigung stammt aus dem Dichlor-acetylchlorid, erst bei der Oxydation zum Tetrazan blieb die Verunreinigung in den Mutterlaugen.

α,α'Di-dichloracetyl-αβ,α'β'-tetraphenyltetrazan.

Eine Lösung von 3 g Hydrazin in 100 ccm Benzol schüttelt man mit 25 g Bleidioxyd $1^1/_2$ Stunden. Die rotbraune Flüssigkeit wird wie oben weiter verabeitet. Schmelzp. 102—104° unter Zersetzung.

0,1883 g Subst.: 0,3955 g CO_2, 0,0661 g H_2O; 0,1270 g Subst.: 0,1224 g AgCl.
$C_{28}H_{22}O_2N_4Cl_4$ Ber. 57,15 H 3,74 Cl 24,15
Gef. 57,30 „ 3,92 „ 23,84.
Molgew.-Best. (kryoskopisch):
0,2124 g Subst.: 9,0 g Benzol, $\Delta = 0{,}240°$.
M.-G. Ber. 588 Gef. 499.

Propionyl-hydrazobenzol.

Darstellung wie oben. Tafeln vom Schmelzp. 140,5°.

0,0970 g Subst.: 10,0 ccm N (18°, 743 mm).
$C_{15}H_{16}ON_2$ Ber. N 11,67 Gef. N 11,70.

α,α'-Dipropionyl-αβ,α'β'-tetraphenyltetrazan.

5 g Hydrazin in 350 ccm Benzol werden unter allmählichem Zufügen von 50 g Bleidioxyd 3 Stunden geschüttelt. Der wie oben erhaltene Rückstand wird mit 10 ccm Alkohol verrieben. Man erhält nach mehrstündigem Stehen bei —20° durch Absaugen braungelbe Krystalle, die in 2—3 ccm Benzol unter schwachem Erwärmen gelöst werden. Durch Zufügen von 15—20 ccm warmen Alkohols erhält man gelbliche Rhomben, die bei 117° unter Zersetzung schmelzen. Das Tetrazan ist in allen Lösungsmitteln spielend, nur in Alkohol etwas schwerer löslich, unlöslich in Petroläther.

Digitized by Google

0,2357 g Subst.: 0,6500 g CO_2, 0,1326 g H_2O.

$C_{30}H_{30}O_2N_4$ Ber. C 75,31 H 6,27
Gef. „ 75,23 „ 6,30.

Molgew.-Best.:

0,2372 g Subst.: 9,50 gBenzol, $\Delta = 0{,}277°$.

M.-G. Ber. 478 Gef. 463.

Vergleich der Dissociation: Je 20 mg der Tetrazane wurden in gleichen Mengen Chloroform gelöst, dann gleiche Mengen einer sehr verdünnten Lösung von Diphenyl-trinitrophenylhydrazin zugefügt. Dann wurde 5 Minuten[1]) auf 50° erwärmt und colorimetrisch verglichen.

α,β-Bis-m-dimethylamidophenyl-α-acetylhydrazobenzol.

[Bearbeitet von *Robert Wagner*.]

Bis-m-dimethylamino-hydrazobenzol wird in der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid unter schwachem Erwärmen gelöst. Nach Stehen über Nacht wird mit Äther verrührt, wobei sich der Acetylkörper allmählich ausscheidet. Zur Reinigung wird aus Benzol-Äther umkrystallisiert; man erhält dann weiße Nadeln vom Schmelzp. 123°

$C_{17}H_{24}ON_4$ Ber. N 17,94 Gef. N 17,87.

Hydrazyl: Man löst in Chloroform, kühlt auf —20° und versetzt mit überschüssigem Bleidioxyd. Man erhält eine tiefblaue Lösung, deren Farbe aber bald über violett in braun übergeht. Durch Hydrochinon wird die blaue Lösung entfärbt. Die blaue Farbe hellt sich auch bei —70° nicht wesentlich auf.

III. α,α-Diphenyl-β-acyl-hydrazyle.

a) *Carbonsäurederivate.*

[Bearbeitet von *Emma Wolffhardt*.]

as.-Diphenylhydrazin[2]): Man löst 50 g Diphenyl-nitrosamin in 150 ccm Alkohol unter Erwärmen, kühlt etwas ab und setzt ebensoviel Äther zu. Unter kräftigem Rühren kühlt man jetzt mit Kältemischung, setzt 65 g Zinkstaub zu und läßt nun etwa 10 Proc. mehr Eisessig als

[1]) Man darf nicht zu lange stehen lassen; sonst treten Nebenreaktionen ein, die das Bild fälschen.

[2]) Emil Fischer, A. 190, 175, 176 (1878).

Digitized by Google

Theorie, so schnell zutropfen, daß die Temperatur stets zwischen 25 und 30° bleibt. Die Reaktion ist beendet, wenn bei Eisessigzusatz die Temperatur nicht mehr steigt und die filtrierte Flüssigkeit auf Zusatz von konz. Salzsäure sich nur mehr rosa färbt. Man saugt ab, wäscht mit Alkohol und Äther nach und fällt mit etwa gleichem Volumen konz. Salzsäure. Das Chlorhydrat ist dann frei von Diphenylamin.

α,α'-Tetraphenyl-β,β'-diacetyl-tetrazan: Man erhält das Hydrazin bequem durch Erwärmen einer ätherischen Lösung von 1 Mol *Diphenyl-hydrazin* mit 1 Mol Essigsäureanhydrid. Zur Oxydation wird eine Lösung von 1 g *Diphenyl-acetylhydrazin* in 50 ccm Aceton mit 20 g Bleisuperoxyd vier Stunden geschüttelt. Dann wird das Aceton im Vakuum abdestilliert und der meist krystalline Rückstand mit Äther verrieben. Man erhält das Tetrazan so in fast farblosen, zu Rosetten vereinigten, prismatischen Tafeln, die bei 141° unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen. Sie lösen sich in kaltem Chloroform zunächst farblos, beim Stehen schwach rosa, in der Wärme sofort rosa; diese Lösung wird beim Abkühlen gelb. Löslichkeit: s. Tab. S. 201.

0,1162 g Subst.: 0,3169 g CO_2, 0,0614 g H_2O. — 0,1589 g Subst.: 17,1 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{26}H_{26}O_2N_4$	Ber. C 74,63	H 5,82	N 12,44
	Gef. „ 74,40	„ 5,91	„ 12,3.

Mol.-Gew.-Bestimmung (kryosk.) 0,250 g Substanz, 26,2 g Bromoform $\Delta = 0{,}300°$. Mol.-Gew. Ber. 450. Gef. 458.

Reduktion mit Hydrochinon: 0,45 g Tetrazan in wenig Chloroform wurde mit der äquivalenten Menge Hydrochinon in Äther mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und schließlich zur Trockne verdampft. Nach dem Verreiben mit Äther wurde der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Er schmolz bei 185° (Mischschmelzpunkt ebenso).

Einwirkung von Triphenylmethyl: Eine Lösung von 1,8 g Tetrazan in Chloroform wurde in Kohlensäure-Atmosphäre 24 Stunden mit einem kleinen Überschuß von Triphenylmethyl auf etwa 60° erwärmt. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der von Krystallen durchsetzte Rückstand mit viel Äther verrieben. Die weißen Kristalle (*A*) wurden abgesaugt und der Äther langsam verdunstet. Nach einiger Zeit schieden sich aus dem Äther derbe Krystalle (*B*)

Digitized by Google

aus, die in Äther schwer löslich waren. Zur Reinigung wurden sie aus sehr viel Alkohol umkrystallisiert. Die derben Prismen schmolzen dann bei 159°, nachdem bei 145° schon Rotfärbung eingetreten war, zu einer roten Flüssigkeit. Kochte man sie mit Eisessig auf, so erhielt man nach dem Eindampfen Triphenylcarbinol und Acetyl-diphenylhydrazin.

4,120 mg Subst.: 0,208 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{33}H_{28}N_2O$ Ber. N 6,01 Gef. N 5,80.

Dem Triphenylmethylperoxyd (*A*) kann man durch Ausziehen mit siedendem Alkohol noch Acetyl-diphenylhydrazin entziehen. Aus den Mutterlaugen von (*B*) erhält man nach der Aufarbeitung noch Triphenylcarbinol.

Bei einem Versuch mit Benzol als Lösungsmittel erhielt man an Stelle des Körpers (*A*) ein in nadelförmigen Aggregaten krystallisierendes Produkt, das nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform-Äther bei 256° unscharf schmolz, nachdem bei 250° Braunfärbung eingetreten war. Durch Bleidioxyd tritt Oxydation ein, beim Erwärmen färbt sich die oxydierte Lösung durch Zersetzung rot; die Farbe verschwindet nicht mehr; durch Kochen mit Eisessig wird es nicht verändert.

3,571 mg Subst.: 0,183 ccm N (20°, 763 mm).

$C_{33}H_{26}N_2O$ Ber. 6,01 Gef. 5,99

α,α-Diphenyl-β-benzoylhydrazyl.

Oxydation mit Ferricyankalium: 0,72 g Diphenylbenzoylhydrazin[1]) ($^1/_{400}$ Mol) werden in 25 ccm siedendem Alkohol gelöst und die etwas abgekühlte Flüssigkeit mit 7 ccm 0,4n-Natriumäthylatlösung versetzt. Die dann schnell auf — 20° gekühlte Flüssigkeit wird unter Umschütteln in einen länglichen, vorgekühlten Scheidetrichter gegeben, der 25 ccm einer $^n/_5$-Ferricyankaliumlösung von 0° enthält. Die augenblicklich tiefblaurote Flüssigkeit erstarrt bald unter Ausscheidung blauroter Flocken, die im Verlauf einiger Sekunden hellbräunlichrosa werden. Man überschichtet nun mit 60 ccm vorgekühltem Lösungsmittel, z. B. Toluol, und schüttelt kräftig durch. Durch Zufügen von 30 ccm Wasser von 0° trennt sich das Ganze in

[1]) A. **190**, 177 (1878).

Digitized by Google

zwei Schichten. Die wäßrige Schicht wird abgelassen, die toluolische z. B. auf — 18° gekühlt; zur Titration wird hiervon eine entsprechende Anzahl Kubikzentimeter mit der Pipette entnommen. Eventuell wird mit dem gleichen oder mehrfachen Volumen Lösungsmittel verdünnt. Diese Lösungen, für die durch Vorversuche festgestellt war, daß sie innerhalb 10 Minuten ihren Gehalt an Radikal nicht verändern, wurden auf — 18° gekühlt. Dann wurde schnell aus dem Kühlbad entnommen und mit einer Hydrochinonlösung von bekanntem Gehalt bis zur ersten Entfärbung (Dauer bei einiger Übung 7—8 Sekunden) und dann bis zur bleibenden Entfärbung titriert. (Ausbeute 60—65 Proc. d. Th.) Die Bestimmungen wurden fast alle im Freien in den Wintermonaten bei einer Außentemperatur von 0° vorgenommen. Die Ergebnisse sind auf S. 219 wiedergegeben.

Isolierung: Das Hydrazin wird wie oben oxydiert und in Äther aufgenommen. Läßt man eine kleine Menge Ätherlösung durch Abblasen rasch verdunsten, so bleiben farblose Krystalle zurück, die sich in Lösungsmitteln wieder mit der tiefroten Farbe des Radikals lösen.

Beständigkeit: Radikallösungen wurden nach der Darstellung bei — 18° aufbewahrt und von Zeit zu Zeit 5 ccm zur Titration entnommen. Es wurde verbraucht nach 0 Minuten 0,8 ccm $^n/_{10}$ Hydrochinon, 15 Minuten 0,8 ccm, 30 Minuten 0,75 ccm; nun wurde bei Zimmertemperatur aufbewahrt: nach weiteren 5 Minuten 0,6 ccm, nach 10 Minuten 0,2 ccm $^n/_{10}$-Hydrochinon.

Zurückführung in das Hydrazin: Nach der Umsetzung mit Hydrochinon wurde eine Radikallösung zur Trockne verdampft; der Rückstand schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Aceton bei 189°, ebenso Mischschmelzpunkt mit Diphenylbenzoylhydrazin.

Nachbildungsgeschwindigkeit des Radikals in Toluol: Die auf — 18° gekühlte Lösung wurde mit etwas mehr Hydrochinonlösung versetzt, als zur ersten Entfärbung nötig war. Im Moment wiederkehrender Rötung wurde gestoppt und nach bestimmter Sekundenzahl wieder titriert. Zu dieser Zahl (Spalte 2 der Tab. auf S. 220) ist noch die zur Titration verbrauchte Zeit zuzuzählen (7—8 Sekunden). Dieser Versuch wurde mit der gleichen Lösung mehrmals durchgeführt.

Digitized by Google

Gleichgewichtsbestimmungen:

Toluol: — 18°.

Titriert ccm	ccm $^n/_{10}$-Hydrochinon verbraucht		Konz. d. Tetrazans	% Radikal im Gleichgewicht	K
	zur 1. Entfärbung	zur bleibenden Entfärbung			
50	1,69	10,59	$^n/96$	16,0	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$
50	1,13	5,63	$^n/178$	20,1	$2{,}8 \cdot 10^{-4}$
100	2,05	10,13	$^n/198$	20,2	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$
200	3,29	13,62	$^n/294$	24,2	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$
200	2,64	10,44	$^n/384$	25,3	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$
200	2,47	10,29	$^n/388$	24,0	$1{,}9 \cdot 10^{-4}$
250	2,42	9,52	$^n/453$	25,4	$1{,}9 \cdot 10^{-4}$
250	2,48	8,84	$^n/566$	28,0	$1{,}9 \cdot 10^{-4}$
Toluol: 0°					
50	4,14	11,66	$^n/84$	35,5	$2{,}3 \cdot 10^{-2}$
150	5,61	10,19	$^n/294$	55,1	$2{,}3 \cdot 10^{-3}$
Chloroform: — 18°					
200	4,71	7,39	$^n/542$	63,8	$2{,}1 \cdot 10^{-3}$
200	4,68	6,74	$^n/594$	69,6	$2{,}7 \cdot 10^{-3}$
200	4,64	6,60	$^n/600$	70,2	$2{,}7 \cdot 10^{-3}$
Tetrachlorkohlenstoff: — 18°					
200	2,22	12,94	$^n/308$	17,2	$1{,}16 \cdot 10^{-4}$
200	2,22	12,79	$^n/312$	17,4	$1{,}17 \cdot 10^{-4}$
Äther: — 18° [1]					
200	1,79	10,94	$^n/366$	16,3	$8{,}6 \cdot 10^{-5}$
250	1,70	9,02	$^n/554$	18,8	$7{,}8 \cdot 10^{-5}$
Äther: 0° [1]					
100	3,08	12,84	$^n/154$	24,0	$4{,}9 \cdot 10^{-4}$
150	3,98	16,07	$^n/187$	24,7	$4{,}3 \cdot 10^{-4}$
Aceton: — 18° [1] [2]					
100	2,13	8,72	$^n/229$	24,4	$3{,}4 \cdot 10^{-4}$
100	1,34	4,13	$^n/484$	32,3	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$
Aceton: 0° [1] [2]					
100	2,35	3,79	$^n/528$	62,1	$1{,}9 \cdot 10^{-3}$

[1] Zur Titration wurde hier $^n/_{10}$-Hydrazobenzollösung benutzt, da sich Hydrochinon nicht augenblicklich umsetzt. Dazu wurde schneeweißes Hydrazobenzol abgewogen, in Alkohol gelöst und *sofort* zur Titration verwendet.

[2] 1,6 g Hydrazin wurden in 250 ccm Aceton gelöst und bei — 20° $^1/_2$ Stunde mit 40 g Bleidioxyd geschüttelt; dann bei gleicher Temperatur abfiltriert.

Digitized by Google

ccm Lösung	Sekunden	Verbr. $^n/_{10}$-Hydrochinon bis zur		Konz. d. Tetrazans $^n/$	Nachgebildet % Radikal des im Gleichgewicht vorhandenen[1])
		1. Entfärbung	bleibenden Entfärbung		
I	30	1,32	9,64	110	85
50	30	0,94	6,77	165	75
	30	0,69	4,71	246	70
II	15	0,59	8,02	130	44
50	15	0,34	4,80	230	34
	30	0,53	3,84	293	58
III	45	0,50	6,50	769	25
250	40	0,35	3,65	1370	25
	60	0,42	2,80	1790	36

α,α-Diphenyl-β-anisoylhydrazin: Man fügte eine Lösung von 1 Mol Anisoylchlorid in Äther zu einer ätherischen Lösung von 2 Mol Diphenylhydrazin. Nach mehrstündigem Stehen wurde die ausgefallene Krystallmasse abgesaugt und mehrmals mit schwach salzsaurem Wasser ausgekocht. Zur Reinigung wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Das Hydrazin ist in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich, besonders in Äther. Schmelzp. 217°. Löslichkeit[2]) 25° in Toluol 0,094.

0,2137 g Subst.: 0,5930 g CO_2, 0,1063 g H_2O.

$C_{20}H_{18}O_2N_2$	Ber. C 75,5	H 5,7
	Gef. „ 75,7	„ 5,6.

α,α-Diphenyl-β-o-nitrobenzoylhydrazin: Darstellung wie oben. Citronengelbe Tafeln, die nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 203° schmelzen. Löslichkeit 25° in Toluol 0,06, Chloroform 0,44.

0,1834 g Subst.: 0,4608 g CO_2, 0,0762 g H_2O.

$C_{19}H_{15}O_3N_3$	Ber. C 68,4	H 4,5
	Gef. „ 68,5	„ 4,65.

α,α-Diphenyl-β-m-nitrobenzoylhydrazin: Gelbgrüne Nadeln vom Schmelzp. 205°, etwas leichter löslich als die o-Verbindung. Löslichkeit 25° in Toluol 0,075.

---

[1]) Berechnet unter Benutzung der ermittelten Dissoziationskonstanten.
[2]) In 100 ccm Lösungsmittel hier wie überall.

Digitized by Google

3,750 mg Subst.: 0,405 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{19}H_{15}O_3N_3$ Ber. N 12,7 Gef. N 12,4.

α,α-Diphenyl-β-p-nitrobenzoylhydrazin: orangegelbe Nadeln vom Schmelzp. 206°. Löslichkeiten größer als die der m-Verbindung. Toluol 25° 0,150.

0,2947 g Subst.: 32,0 ccm N (16°, 758 mm).

$C_{19}H_{15}O_3N_3$ Ber. N 12,7 Gef. N 12,8.

Gleichgewichtsverhältnisse:

Titriert ccm	ccm $^n/_{10}$-Hydrochinon verbraucht bis zur 1. Entfärbung	ccm $^n/_{10}$-Hydrochinon verbraucht bis zur bleibenden Entfärbung	konz. Tetrazan $^n/$	% Radikal im Gleichgewicht	K
		α,α-Diphenyl-β-anisoylhydrazyl.			
Toluol: − 18°					
200	4,09	14,88	269	27,5	$3{,}9 \cdot 10^{-4}$
200	4,00	13,55	295	29,5	$4{,}2 \cdot 10^{-4}$
		α,α-Diphenyl-β-o-nitrobenzoylhydrazyl.			
Toluol: 0°[1])					
150	0,54	4,21	712	12,9	$2{,}7 \cdot 10^{-5}$
170	0,5	3,19	1060	15,7	$2{,}8 \cdot 10^{-5}$
Toluol: − 18°[1])					
100	0,31	9,91	202	3,1	$4{,}9 \cdot 10^{-6}$
200	0,50	15,51	258	3,2	$4{,}1 \cdot 10^{-6}$
Chloroform: − 18°.[1])					
200	1,19	5,78	692	20,6	$7{,}7 \cdot 10^{-5}$
200	1,13	5,25	763	20,5	$7{,}7 \cdot 10^{-5}$
		α,α-Diphenyl-β-m-nitrobenzoylhydrazyl.			
Toluol: − 18°.					
150	3,01	4,15	730	72,5	$2{,}6 \cdot 10^{-3}$
150	2,65	3,75	806	70,5	$2{,}1 \cdot 10^{-3}$
		α,α-Diphenyl-β-p-nitrobenzoylhydrazyl.			
Toluol: 0°.					
50	3,28	5,40	185	60,8	$5{,}1 \cdot 10^{-3}$
Toluol: − 18°.					
100	2,68	6,80	294	39,4	$5{,}2 \cdot 10^{-4}$
100	2,33	5,16	386	41,6	$5{,}2 \cdot 10^{-4}$

[1]) Zur Titration wurde $^n/_{10}$-Hydrazobenzol verwendet.

Digitized by Google

Tetrazane.

Anisoylverbindung: Man löst 0,8 g Hydrazin in 50 ccm Alkohol und fügt schnell 11 ccm 0,4n-Natriumäthylatlösung zu. Sonst wie bei Benzoylverbindung. Sehr schnelles Arbeiten erforderlich, da sonst Anisoylhydrazin wieder ausfällt. Beständigkeit ähnlich wie Benzoylverbindung.

o-Nitrobenzoylverbindung: 0,8 g Hydrazin, 40 ccm Alkohol, 10 ccm Natriumäthylat.

Isolierung des Tetrazans: 1,0 g Hydrazin wird oxydiert und in möglichst wenig Toluol aufgenommen. Man versetzt mit dem gleichen Volumen Äther und $^1/_2$ Volumen Petroläther. Das nach dem Abfiltrieren der ausgeschiedenen Flocken hellrote Filtrat gibt bei -20^0 beim Reiben mit dem Glasstab nach vorsichtigem Petrolätherzusatz und längerem Stehen hellgelbe Krystalle, die sich am Licht rasch violett färben. Nach kurzem Trocknen wurde in Chloroform gelöst und mit $^n/_{10}$-Hydrochinon titriert.

0,2276 g Substanz verbrauchten 3,48 ccm Hydrochinonlösung. Ber. 6,42. (S. vorstehende Tabelle.)

b) *Kohlensäurederivate.*

[Bearbeitet von *Anton Wolf.*]

N-Dehydro-tetraphenylcarbazid.

Man löst 0,125 g Tetraphenylcarbazid in 10 ccm Acetylentetrachlorid in der Hitze, gibt 40 ccm Toluol zu und kühlt auf -25^0. Nach Zusatz von 4 g Bleidioxyd wird 5 Min. geschüttelt und filtriert. Die tief leuchtendblaue Lösung war bei dieser Temperatur einige Zeit beständig, bei Zimmertemperatur zersetzte sie sich schon nach wenigen Minuten. Durch Hydrochinon wird das Radikal langsam entfärbt. Man versetzte deshalb zur quantitativen Bestimmung mit einem Überschuß von Hydrochinon und bestimmte das gebildete Chinon wie früher.[1])

0,100 g Carbazid verbrauchten 2,74 ccm $^n/_{10}$-Natriumthiosulfat. Ber. 2,78. Die Rückstände der Umsetzung mit Hydrochinon wurden mit viel Äther verrieben. Das Tetraphenylcarbazid schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren bei 239^0.

[1]) B. 53, 56 (1920).

Digitized by Google

Auch im Sonnenlicht färbt sich eine Lösung des Carbazids nach einiger Zeit durch Radikalbildung blau.

Versuch zur Isolierung: 0,2 g Carbazid wurden in sehr wenig Acetylentetrachlorid heiß gelöst und mit 10 ccm Toluol verdünnt. Bei —20° versetzte man dann mit der berechneten Menge α,α-Diphenyl-trinitrophenylhydrazyl in Chloroform. Nach 5 Min. wurde die nunmehr tiefdunkelblaue Lösung in viel stark gekühlten Petroläther gegossen. Die bei längerem Stehen sich ausscheidenden Massen wurden abgenutscht und mit viel Toluol nachgewaschen (zur Entfernung des ausgefällten Diphenyl-trinitrophenylhydrazins). Die auf dem Filter verbleibende Masse löste sich in Chloroform mit dunkelvioletter Farbe, die auf Zusatz von Hydrochinon verschwand.

N-Dehydro-dimethyl-diphenylcarbazid.

Das Dimethyl-diphenylcarbazid wurde am bequemsten wie das Tetraphenylcarbazid[1]) dargestellt. 0,2 g davon wurden in 10 ccm Chloroform gelöst und mit 60 ccm absolutem Äther verdünnt. Nach Zugabe von 6 g Bleidioxyd wurde bei —18° 15 Minuten oxydiert und die tief lavendelblaue Lösung filtriert. Zur quantitativen Bestimmung wurden 20 ccm dieser Lösung mit $^n/_{10}$-Hydrochinon titriert. (Vorsicht, da Umsetzung nicht augenblicklich.) Diese verbrauchten 1,85 ccm. Ber. 2,1 ccm.

Durch Einleiten von Stickoxyd veränderte sie sich erst nach sehr langer Zeit. Mit Lösungen von Triphenylmethyl trat dagegen sofort Umsetzung ein.

Zur Isolierung des Radikals wurde wie beim Triphenylhydrazyl verfahren. Nur wurde in einer Mischung von Chloroform und Methyläther gelöst. Der Verlauf der Oxydation wurde wie dort durch zeitweilige quantitative Bestimmungen kontrolliert. Nach dem Abdestillieren des Methyläthers schieden sich beim Versetzen mit Petroläther hellviolettblaue Krystalle aus, die aber nur 20 Proc. Radikal enthielten.

Oxydation von Triphenyl-Semicarbazid.

10 g Triphenyl-semicarbazid in 700 ccm Benzol wurden mit 200 g Bleidioxyd 2 Stunden geschüttelt, das Bleidioxyd wurde in kleinen Portionen allmählich zugesetzt; die im ersten Augenblick hellviolette Lösung ist schließlich dunkelbraun. Nach dem Absaugen und Abdestillieren des Benzols im Vakuum hinterblieben von Schmieren durchsetzte Krystalle, die

[1]) B. **36**, 3157 (1903).

Digitized by Google

abgesaugt und mit Benzol nachgewaschen wurden. Zur Reinigung wurden sie aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Sie schmolzen dann bei 122° unter starker Gasentwicklung und Braunfärbung. Mischschmelzpunkt mit Tetraphenyltetrazen unverändert.

IV. Versuche zur Darstellung von Alkyl-hydrazylen.

[(Bearbeitet von *Simon Nathan.*]

α,α-Diphenyl-β-triphenylmethylhydrazin.

3,68 g as-Diphenylhydrazin und 2,8 g Triphenyl-chlormethan werden in 40 ccm thiophenfreiem Benzol 20 Minuten gekocht. Die breiige Masse wird noch heiß abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Das Filtrat scheidet bei längerem Stehen 3,6 g weißer Kryställchen ab, die sich am Licht nach einiger Zeit licht violett färben. Aus der Mutterlauge gewinnt man beim Einengen im Vakuum noch weitere 0,4 g Substanz. Durch Umkrystallisieren aus Toluol und Nachwaschen mit Aceton erhält man Krystalle vom Schmelzp. 136—137°, nachdem schon bei 126° Braunfärbung eingetreten ist. Diese lösen sich spielend in Benzol und Toluol, etwas schwerer in Äther, Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Aceton und Petroläther.

0,1709 g Subst.: 0,5470 g CO_2, 0,0960 g H_2O.

$C_{31}H_{26}N_2$	Ber. C 87,28	H 6,15
	Gef. „ 87,32	„ 6,29.

Oxydation: 20 g Bleidioxyd, 20 g wasserfreies Natriumsulfat, und 1,8 g Hydrazin wurden mit 120 ccm Benzol 12 Stunden geschüttelt. Die granatrote Flüssigkeit wurde abgesaugt und im Vakuum abdestilliert. Die dabei ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Alkohol-Äther nachgewaschen und schmolzen dann bei 122° unter Gasentwicklung und Zersetzung. Mischschmelzp. mit Tetraphenyltetrazen unverändert.

0,1187 g Subst.: 15,9 ccm N (14°, 747 mm).

$C_{24}H_{20}N_4$	Ber. N 15,38	Gef. N 15,69.

Aus den Mutterlaugen und dem Bleischlamm gewann man Triphenylcarbinol. Verschiedenste Variation von Oxydationsdauer und Lösungsmittel änderte die Ergebnisse nicht.

α,β-Diphenyl-α-triphenylmethylhydrazin.

Am Rückflußkühler werden unter Einleiten von Kohlensäure 7,4 g Hydrazobenzol und 5,6 g Triphenyl-chlormethan in

Digitized by Google

550 ccm trocknem Äther 16 Stunden gekocht. Unter Abscheidung eines weißen Pulvers wird die Flüssigkeit allmählich gelbrot. Durch Absaugen und erneutes Kochen überzeugt man sich von der Beendigung der Reaktion. Beim Einengen der Ätherlösung scheiden sich rotgelbe Krystalle aus, die beim Verreiben mit wenig kaltem Alkohol farblos werden. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man prismatische Blättchen vom Schmelzp. 107°. Das Hydrazin ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Alkohol und Petroläther. In konz. Schwefelsäure löst es sich ähnlich wie Triphenylcarbinol. Aus den Mutterlaugen gewinnt man beim Einengen Azobenzol vom Schmelzp. 67°.

0,1004 g Subst.: 0,3224 g CO_2, 0,0525 g H_2O.

$C_{31}H_{26}N_2$	Ber. C 87,28	H 6,15
	Gef. „ 87,60	„ 5,85.

Oxydation. Das Hydrazin wurde in benzolischer Lösung mit einem großen Überschuß von Bleidioxyd 15 Stunden geschüttelt. Nach dem Aufarbeiten erhielt man ein Gemisch von Triphenylcarbinol und Azobenzol, aus dem mit überhitztem Wasserdampf das Azobenzol übergetrieben wurde.

α,α-Dibenzyl-β-tert.-butylhydrazin.

2,1 g as-Dibenzylhydrazin und 0,7 g tert. Butylbromid in 75 ccm Alkohol wurden 20 Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schieden sich weiße, rhombische Blättchen ab, die bei 85° schmolzen (Ausbeute 90 Proc.). Zur Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

0,0883 g Subst.: 0,2610 g CO_2, 0,0696 g H_2O.

$C_{18}H_{24}N_2$	Ber. C 80,54	H 9,02
	Gef. „ 80,64	„ 8,82.

Oxydation: Bei den wie immer ausgeführten Oxydationsversuchen erhielt man stets nur unverändertes Ausgangsmaterial zurück.

α-Methyl-α-phenyl-β-trinitrophenylhydrazin.

a) *Bei — 70°*: Eine chloroformische Lösung des Hydrazins wurde mit einem großen Überschuß von Bleidioxyd umgeschüttelt. Die gelbe Farbe wurde augenblicklich dunkelviolett, aber auch bei — 70° verschwand sie nach kurzer Zeit und wurde braungelb. Durch Hydrochinon wurde die violette Lösung entfärbt.

Digitized by Google

b) *Bei Zimmertemperatur*: 3 g Hydrazin und 350 ccm Benzol wurden mit viel Bleidioxyd geschüttelt. Beim Einengen des Benzols im Vakuum erhielt man gelbrote, rhombische Krystalle, die nach Umlösen aus Alkohol bei 150° schmolzen.

0,0963 g Subst.: 0,1655 g CO_2, 0,0240 g H_2O; 1310 g Subst.: 25,90 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{26}H_{18}N_{10}O_9$	Ber. C 50,80	H 2,96	N 22,80
	Gef. „ 50,6	„ 2,93	„ 22,58.

Mikromol.-Gew.-Bestimmung nach Rast[1]) 18,5 mg Substanz, 61,8 mg Campher $\Delta = 18°$. Mol.-Gew.: Ber. 614, gef. 606.

α,α-Dibenzyl-β-trinitrophenylhydrazin.

Darstellung wie beim Vorhergehenden aus 2 Mol. Dibenzylhydrazin und 1 Mol. Pikrylchlorid. Schmelzp. 176° nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol.

0,2240 g Subst.: 0,4679 g CO_2, 0,0943 g H_2O.

$C_{20}H_{17}N_5O_6$	Ber. C 56,76	H 4,05
	Gef. „ 56,99	„ 4,71.

Oxydation: 3 g Hydrazin, 100 g Bleidioxyd und 250 ccm Benzol werden 3 Stunden geschüttelt. Beim Verdampfen des Berzols im Vakuum erhält man Krystalle, die mit Alkohol, in dem sie unlöslich sind, gewaschen werden. Durch Umkrystallisieren aus Xylol erhält man büschelförmige Nadeln, die bei 262° unter Zersetzung schmelzen. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure tritt Geruch nach Benzaldehyd auf. Der Mischungsschmelzpunkt mit Benzal-trinitrophenylhydrazin[2]) lag bei 265°.

1,973 mg Subst.: 0,361 ccm N (12°, 725 mm).

$C_{13}H_9N_5O_6$	Ber. N 21,53	Gef. N 20,91.

Aus den vereinigten Mutterlaugen der Oxydation schieden sich bei längerem Stehen büschelförmige Nadeln ab, die bei 205° schmolzen. In alkoholischer Natronlauge lösten sie sich mit blutroter Farbe. Die Analysenergebnisse ließen sich durch eine einfache Formel nicht deuten.

[1]) Rast, B. 55, 1051, (1922).
[2]) Curtius u. Dedichen, J. pr. 50, 273 (1894).

(Geschlossen am 6. Mai 1924.)

Digitized by Google

SHEPPARD AND ENOCH PRATT HOSPITAL

Zur Kenntnis des „dreiwertigen" Kohlenstoffs: II. Die Umwandlung von Äthern tertiärer Alkohole in organische Kaliumverbindungen und sechsfach substituierte Äthanderivate[1]);

von *Karl Ziegler* und *Berthold Schnell.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 27. März 1924.)

Die kürzlich betonte Tatsache, daß die sogen. *„Perchloratmethode"*, die bekanntlich die Darstellung der *Tetra-aryl-allylradikale* ermöglicht hat, keiner allgemeineren Anwendbarkeit zur Synthese anderer teilweise durch nicht aromatische Gruppen substituierter *Analoga* der *Triarylmethyle* fähig ist[2]), machte es notwendig, sich nach einer anderen synthetischen Methode für derartige Substanzen oder die entsprechenden *sechsfach substituierten Äthanderivate* umzusehen, wenn man mit einiger Aussicht auf Erfolg an die weitere Bearbeitung des Programms herangehen wollte, das in der ersten Abhandlung *„Zur Kenntnis des ‚dreiwertigen' Kohlenstoffs"* aufgestellt worden ist. Es ist früher[3]) vermutet worden, daß sich auf der von dem einen von uns zusammen mit F. Thielmann entdeckten Spaltbarkeit gewisser Äther durch Kaliummetall eine solche Methode würde begründen lassen, denn es war zu erwarten, daß die bei diesen Spaltungen entstehenden *komplexen Kaliumverbindungen tertiärer Radikale*, die gewissermaßen die Gegenstücke zu den in vielen Fällen unbeständigen *Perchloraten* darstellen, durch Wegnahme des Kaliums in die gesuchten sechsfach substituierten Äthanderivate übergehen würden, so daß die gesamte Äthansynthese durch folgende Formelbilder dargestellt wäre:

$$2(R)(R_I)(R_{II})COH \rightarrow 2(R)(R_I)(R_{II})COCH_3 \rightarrow 2(R)(R_I)(R_{II})C\ldots K$$
$$\rightarrow 2(R)(R_I)(R_{II})C\ldots \text{ bzw. } (R)(R_I)(R_{II})C\,.\,C(R_{II})(R_I)(R).$$

[1]) 1. Abhandlung: A. **434**, 34 (1923).
[2]) Ebenda, S. 54.
[3]) Ebenda S. 53 und 54; B. **56**, 1745 (1923).

Digitized by Google

Um den Umfang festzustellen, in dem die Verwirklichung unseres Programms mit Hilfe dieser „*Äthermethode*" prinzipiell möglich ist, war es nötig, die Abhängigkeit der Spaltbarkeit eines tertiären Äthers durch Kaliummetall von seiner Konstitution überhaupt zu untersuchen. Daneben spielte die Auffindung bequemer Methoden zur Wegnahme des Kaliums aus den äußerst empfindlichen Kaliumverbindungen sowie zur Darstellung der tertiären Äther für die praktische Verwertbarkeit des Verfahrens eine ausschlaggebende Rolle.

Was diesen letzten Punkt anbetrifft, so zeigte es sich zunächst, daß die Verätherung der *Diphenyl-alphyl*[1]*-carbinole* $(C_6H_5)_2COH$. Alph (I) eine recht leicht und allgemein durchzuführende Reaktion ist. Während nämlich diese Carbinole in nicht alkoholischen Lösungsmitteln, vor allem in Eisessig, schon gegen geringe Mengen von Mineralsäuren recht empfindlich sind und damit unter Wasserabspaltung in die entsprechenden *Äthylenderivate* übergehen[2]) (bzw. sich umlagern)[3]), macht sich in Methylalkohol diese Reaktion in der Kälte nicht bemerkbar. Vielmehr tritt bei allen untersuchten 6 Carbinolen beim Zusatz geringer Mengen von Mineralsäuren zu deren kalten methylalkoholischen Lösungen glatt die gewünschte Verätherung ein. So konnten dargestellt werden die Methyläther des *Diphenyl-methyl-carbinols* (I, Alph = CH_3), *Diphenyl-äthyl-carbinols* (C_2H_5), *Diphenyl-benzyl-carbinols* ($CH_2C_6H_5$), *Diphenyl-cyclohexyl-carbinols* (C_6H_{11}), *Diphenyl-[phenyläthinyl]-carbinols*[4]) ($C{:}C.C_6H_5$) und des *1,1,3,3-Tetraphenyl-propylalkohols* ($CH_2.CH(C_6H_5)_2$).

Da die Carbinole sämtlich in Methylalkohol leicht, die Äther aber darin sehr schwer löslich sind, und diese außerdem vorzüglich krystallisieren, so gelingt die Umwandlung der Carbinole in die Äther in den meisten Fällen mit vorzüglicher Ausbeute. Die Äther vertragen kurzes Kochen mit Eisessig, sodaß sich einige aus diesem Mittel umkrystallisieren lassen, werden aber bei längerem Erhitzen einer solchen Lösung in die *Äthylenkohlenwasserstoffe* übergeführt. Dasselbe findet statt, wenn man sie in angesäuerter methylalkoholischer Lösung län-

[1]) Alphyl im Sinne von „nicht aromatisch".

[2]) A. 431, 245, 267 (1923). [3]) B. 55, 819 (1922).

[4]) Diese Substanz ist vor kurzem [B. 57, 420 (1924)] schon beschrieben worden und hier nur der Vollständigkeit halber angeführt.

Digitized by Google

gere Zeit kocht. Dies zeigt, daß auch in diesem Medium die *Äthylenderivate* die stabilen Endprodukte der Umwandlung der *Diaryl-alphyl-carbinole* vorstellen, und daß wir die Bildung der Äther in der Kälte nur deshalb beobachten, weil die Verätherung wesentlich schneller erfolgt als die Wasserabspaltung zum Äthylenderivat. Damit fällt auch die an sich unwahrscheinliche, aber im Hinblick auf die Reaktionsfähigkeit mancher rein aliphatischer[1]) oder hydroaromatischer[2]) ungesättigter Kohlenwasserstoffe immerhin diskutierbare Möglichkeit fort, daß die Äther aus den primär gebildeten Äthylenderivaten durch Anlagerung des Alkohols entstehen könnten. Tatsächlich ließ sich auch bei der Gegenprobe an reines krystallisiertes *1,1-Diphenyl-propen* in keiner Weise Methylalkohol anlagern.

Wie nach den Resultaten an den *Triarylmethyl-* und *Benzhydryl-äthern* nicht anders zu erwarten war, lassen sich sämtliche besprochenen Äther mit Kalium spalten. Eingehend untersucht sind bisher nur die aus den vier zuerst genannten Äthern erhaltenen Spaltprodukte.

Aus dem Äther des *Diphenyl-methyl-carbinols* entsteht beim Schütteln seiner ätherischen Lösung mit Kalium leicht und glatt das leuchtend ziegelrote, in Äther sehr schwer lösliche *1,1-Diphenyl-äthyl-kalium* (II, Alph = CH_3). Die Konstitution dieser Verbindung geht mit völliger Sicherheit daraus hervor, daß sie mittels Kohlendioxyd in vorzüglicher Ausbeute in eine Säure vom Schmelzp. 172° übergeführt werden kann, die sich als identisch mit der von Böttinger[3]) durch Kondensation von *Brenztraubensäure* mit Benzol dargestellten *α,α-Diphenyl-propionsäure* (III, Alph = CH_3) erweist.

Das analog zu erhaltende *1,1-Diphenyl-propyl-kalium* (II, Alph = C_2H_5) ist eine schleimige, tiefrote, in Äther wenig lösliche Masse, die kein gutes Krystallisationsvermögen besitzt. Mit Kohlendioxyd liefert es eine Säure, die im Schmelzpunkt (170—172°) mit der bekannten, durch Äthylierung von *Diphenyl-acetonitril* und Verseifung erhaltenen *α,α-Diphenyl-buttersäure*[4]) (III, Alph = C_2H_5) fast übereinstimmt und hiernach als identisch mit

[1]) Vgl. z. B.: C 1907, I, 1125.
[2]) Vgl. z. B.: A. 435, 174 (1923).
[3]) B. 14, 1595 (1881).
[4]) A. 275, 86 (1893).

Digitized by Google

dieser angesehen werden kann, um so eher, als sie auch das richtige Äquivalentgewicht besitzt.

Die Spaltung des *Diphenyl-benzyl-carbinolmethyl-äthers* durch Kalium erfolgt besonders leicht. Das entstehende *1,1,2-Triphenyl-äthyl-kalium* (II, Alph = $CH_2C_6H_5$)

II $(C_6H_5)_2C\begin{matrix}\text{Alph}\\ \text{K}\end{matrix}$ III $(C_6H_5)_2C\begin{matrix}\text{Alph}\\ \text{COOH}\end{matrix}$ IV $(C_6H_5)_2C\begin{matrix}\text{CH}_3\\ \text{CH}_2C_6H_5\end{matrix}$

ist eine schön krystallisierende, braune Substanz von blauem, metallischem Oberflächenglanz. Die Behandlung mit Kohlendioxyd ergab eine Säure, die zwar auf Grund ihrer Zusammensetzung und ihres Äquivalentgewichts die zu erwartende *α,α,β-Triphenyl-propionsäure* (III, Alph = $CH_2C_6H_5$) sein mußte, die aber den von der Literatur durchaus abweichenden Schmelzp. 131—133° (gegen 162°)[1]) besaß. Die Konstitution der Kaliumverbindung wurde daher noch auf einem anderen Wege festgestellt: Mit *Jodmethyl* lieferte das *Triphenyl-äthyl-kalium* glatt einen Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 116—117°, der auch aus dem oben beschriebenen *Diphenyl-äthyl-kalium*, dessen Konstitution feststand, mit *Benzylchlorid* erhalten werden und somit nur das zu erwartende *1,2,2-Triphenyl-propan*[2]) (IV) sein konnte. Nach Abschluß unserer Versuche erschien dann die Arbeit von P. Ramart[3]), der die *α,α,β-Triphenyl-propionsäure* über ihren *Benzylester* durch *Benzylierung* des *Diphenyl-essigsäure-benzyl-esters* darstellte und ebenfalls, in Übereinstimmung mit uns, den Schmelzp. 132° fand, womit der letzte Zweifel an der Richtigkeit der Konstitution unserer Kaliumverbindung schwindet.

In besonders schöner Form läßt sich das *Diphenyl-cyclohexyl-methylkalium* (II, Alph = C_6H_{11}) gewinnen. Die prächtigen, hochroten, an der Oberfläche metallisch grün glänzenden Krystalle erreichen einen Durchmesser von mehreren Millimetern. Die Konstitution folgt aus der Umsetzung mit

[1]) A. 250, 147 (1889).

[2]) Durch Kalium wird dieser Kohlenwasserstoff, wenn auch langsam, in eine rotgefärbte Kaliumverbindung, offenbar das *1,1-Diphenyl-äthyl-kalium* umgewandelt. Er schließt sich also in seinem Verhalten dem *as. Tetraphenyl-äthan* [B. 56, 1743, 2453 (1923)] an, nur dürfte hier bei der Langsamkeit der Reaktion das nebenher entstehende, in Äther zersetzliche *Benzylkalium* sich der Beobachtung entziehen.

[3]) C. r. 178, 93 (1924); C. 1924, I, 1027.

Digitized by Google

Wasser, die zum bekannten *Diphenyl-cyclohexyl-methan*[1]) vom Schmelzp. 56,5° führt, sowie aus ihrer Umwandelbarkeit in eine neue Säure vom Schmelzp. 202—203°, deren Analyse und Äquivalentgewichtsbestimmung auf die Formel der zu erwartenden *Diphenyl-cyclohexyl-essigsäure* (III, Alph = C_6H_{11}) stimmen.

Durch diese Versuche war im Prinzip der Weg zur Synthese der *1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-di-alphyläthane* eröffnet, und wir haben uns daraufhin zunächst daran gemacht, die den besprochenen *Kaliumverbindungen* entsprechenden Äthane zu synthetisieren und zugunsten dieser interessantesten Aufgabe die weitere Verbreiterung unseres experimentellen Materials zurückgestellt.

Die zweckmäßigste Methode zur Überführung dieser Kaliumverbindungen in die Äthanderivate wurde am Beispiel des *1,1-Diphenyl-äthyl-kaliums* (II, Alph = CH_3) ausgearbeitet. Da nach allem, was man nach Analogien erwarten konnte, die zu den vier besprochenen Kaliumverbindungen gehörenden sechsfach substituierten Äthane recht gesättigte Substanzen sein mußten, schien nach den Beobachtungen von Schlenk[2]) am *Triphenyl-methylkalium* die Einwirkung von Sauerstoff auf die Kaliumverbindung nach dem Schema: $2R.K + O_2 = K_2O_2 + R—R$ am einfachsten zum Ziele führen zu müssen. Tatsächlich erhielt man auch bei der Durchführung der Reaktion einen schön krystallisierenden Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 126—127°, der nach allen seinen Eigenschaften das erwartete *2,2,3,3-Tetraphenyl-butan* (V) sein mußte, doch war die Ausbeute recht mäßig, da sich nebenher nach der Gleichung $2R.K + O_2 = 2R.O.K$ das Alkoholat des *Diphenyl-methyl-carbinols* und hieraus das Carbinol selbst bildete. Derselbe Kohlenwasserstoff entstand mittelst Jod oder Brom, doch waren auch hier die Ausbeuten nicht besser.

Ausgehend von der Tatsache, daß *1,2-Dihalogenverbindungen* dazu neigen, an Metalle einfach ihr Halogen unter Übergang in den ungesättigten Kohlenwasserstoff abzugeben, studierten wir die Einwirkung von Äthylenbromid auf das *1,1-Diphenyl-äthyl-kalium*. Doch zeigte es sich, daß hierbei das Äthylenbromid in der Hauptsache unter Abspaltung von zwei

[1]) B. 45, 889 (1912). [2]) B. 47, 1666 (1914).

Digitized by Google

Mol. Bromwasserstoff in *Acetylen* übergeht, und daß somit neben untergeordneten Mengen des gesuchten Reaktionsprodukts lediglich *1,1-Diphenyl-äthan* gebildet wird.

Schließlich fanden wir im leicht zugänglichen *Tetramethyl-äthylenbromid*, $(CH_3)_2CBr \cdot CBr(CH_3)_2$, ein geradezu ideales Mittel, um unsere Kaliumverbindung ins *Tetraphenyl-butan* (V)

V $(C_6H_5)_2C(CH_3)-C(C_6H_5)_2(CH_3)$ VI $(C_6H_5)_2C(C_2H_5)-C(C_6H_5)_2(C_2H_5)$

überzuführen. Die Ausbeute ist sehr gut und das nebenher entstehende *Tetramethyl-äthylen* stört wegen seines niedrigen Siedepunkts bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes nicht im geringsten.

Die Konstitution unseres eben nach (V) formulierten Kohlenwasserstoffs vom Schmelzp. 126—127° folgt außer aus seiner richtigen Zusammensetzung und Molekulargröße noch aus den Tatsachen, daß er nicht identisch ist mit dem bekannten *1,1,4,4-Tetraphenyl-butan* (Schmelzp. 122°)[1]), und daß er beim Schütteln seiner ätherischen Lösung mit Kalium in das *1,1-Diphenyl-äthyl-kalium* zurückverwandelt wird.

Der Kohlenwasserstoff ist in Lösungen bei Zimmertemperatur gegen Luft und Halogene völlig gesättigt, farblos und demnach höchstens in nicht nachweisbarer Menge dissoziiert. Gegen Temperaturerhöhung ist er aber sehr empfindlich. Zwar gelingt es noch, bei schnellem Arbeiten kleine Proben aus siedendem Eisessig umzukrystallisieren, doch wird er bei längerem Kochen zersetzt.

Die Zersetzung besteht in einem ganz glatten Zerfall in *1,1-Diphenyl-äthan* $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_3$ und *1,1-Diphenyl-äthylen* $(C_6H_5)_2C{=}CH_2$. Dieser Zerfall erfolgt auch schon in Tetrachlorkohlenstofflösung bei 100°. Er gibt sich daran zu erkennen, daß einmal beim Verdunsten der Lösung nur ölige Produkte herauskommen und der vorzüglich krystallisierende Äthankohlenwasserstoff nicht mehr nachgewiesen werden kann, und daß zweitens die Lösung nach dem Erhitzen genau die berechnete Menge Brom aufnimmt, während sie vorher völlig gesättigt erschien. Außerdem ließ sich das sekundäre Bromierungsprodukt, das gut krystallisierende *β,β-Diphenyl-vinyl-bromid*, vom Schmelzp. 40° fassen und identifizieren.

[1]) B. 47, 478 (1914).

Digitized by Google

Die gleichen Zerfallserscheinungen sind bei dem ähnlich gebauten und analog zu erhaltenden *3,3,4,4-Tetraphenyl-hexan* (VI) in viel ausgeprägterem Maße zu beobachten. Die Zerfallstendenz ist hier so groß, daß es anfangs nie glücken wollte, den Körper zu fassen, bis es schließlich durch möglichst beschleunigtes Arbeiten bei möglichst tiefen Temperaturen doch gelang, seiner habhaft zu werden. Einmal in festem Zustand abgeschieden, ist das *Tetraphenyl-hexan* haltbar. Die frisch und in der Kälte bereitete Lösung in Schwefelkohlenstoff ist gegen Brom gesättigt, nach einiger Zeit macht sich jedoch der Zerfall am Verschwinden der Bromfarbe bemerklich. Kocht man die Lösung kurze Zeit, so wird wieder genau 1 Mol. Brom auf 1 Mol. des Kohlenwasserstoffs entfärbt. Als man das *2,2,3,3-Tetraphenyl-butan* zum Vergleich in derselben Konzentration und gleich lange in Schwefelkohlenstoff kochte, war die Lösung noch völlig gesättigt, und das *Tetraphenyl-butan* ließ sich quantitativ zurückgewinnen.

In 1—2-proc. benzolischer Lösung bei etwa 5° erfolgt der Zerfall mit einer zur bequemen Messung geeigneten Geschwindigkeit. Die Messung läßt sich leicht durch aufeinanderfolgende Gefrierpunktsbestimmungen ausführen. Bei einem Versuch betrug unter den angegebenen Verhältnissen die „*Halbwertszeit*" etwa 40 Minuten, doch kann einstweilen über die Reproduzierbarkeit dieses Wertes nichts ausgesagt werden. (Vgl. weiter unten im exper. Teil.)

Noch erheblich größer muß die Neigung zum Zerfall beim *Tetraphenyl-dibenzyläthan* $(C_6H_5)_2C.C(C_6H_5)_2$ sein, denn diese

$$C_6H_5.H_2C \quad CH_2C_6H_5 \qquad \text{(VII)}$$

Substanz ließ sich bisher auch bei noch so vorsichtigem Arbeiten nicht isolieren. An ihrer Stelle werden stets harzige, nicht krystallisierende Substanzen, offenbar Gemenge der beiden Zerfallsprodukte *1,1,2-Triphenyläthan* $[(C_6H_5)_2CH.CH_2C_6H_5]$ und *Triphenyl-äthylen* $[(C_6H_5)_2C = CHC_6H_5]$ erhalten.

Wie kann man sich nun die so sehr verschiedene Beständigkeit der drei betrachteten *Tetraphenyl-dialphyl-äthane* erklären? Die im Hinblick auf die Erfahrungen in der *Hexaaryl-äthan-reihe* nächstliegende Annahme ist die, daß die Äthane tatsächlich zunächst, wenn auch nur in geringem Maße, dissoziieren, und daß

Digitized by Google

die so entstehenden *Diphenyl-alphyl-methyle* sich im Sinne des Wielandschen Schemas[1]) disproportionieren. Auf den ersten Blick scheint dann die Reihenfolge der Beständigkeit der drei Äthanderivate in direktem Widerspruch mit den Folgerungen zu stehen, die man aus den bekannten valenztheoretischen Anschauungen von Meerwein[2]) und Skraup[3]) zu ziehen berechtigt ist. Denn obwohl von den drei Resten *Methyl, Äthyl* und *Benzyl* das *Benzyl* die geringste, das *Methyl* die stärkste Valenzbeanspruchung besitzen soll, würde doch das *Tetraphenyl-dibenzyl-äthan* am leichtesten, das *Tetraphenyl-dimethyl-äthan* am schwersten zerfallen. Wenn auch ein solches Verhalten heute nach der Entdeckung des *Pentaphenyl-äthyls*[4]) nicht mehr zu sehr überraschen würde, so kann man doch nicht aus den beobachteten Erscheinungen die Ungültigkeit der Meerwein-Skraupschen Entwicklungen für die vorliegenden Zerfallsphänomene folgern. Denn es ist leicht einzusehen, daß unsere obige Feststellung nur dann gilt, wenn die *Disproportionierungsgeschwindigkeit* der Radikale in allen Fällen außerordentlich groß ist und die *Dissoziationsgeschwindigkeit* der Äthane weit übertrifft. Denn nur dann besäße man in der gemessenen Zerfallsgeschwindigkeit ein Maß für die Tendenz zur Dissoziation der Äthane. Es ist aber ebensogut denkbar, daß in allen Fällen die Geschwindigkeit der Disproportionierung klein ist im Verhältnis zu der der Dissoziation. Dann wird sich das freie Radikal in einer gewissen, an sich natürlich geringen, jeweils der dem Dissoziationsgleichgewicht annähernd entsprechenden Konzentration ansammeln. In diesem Falle würde die beobachtete Zerfallsgeschwindigkeit über die, die Lage des Dissoziationsgleichgewichts bestimmende Dissoziationstendenz des Äthans garnichts auszusagen vermögen, sie wäre vielmehr ein gewisses Maß für die Neigung zur Disproportionierung, und es wäre sehr gut denkbar, daß, um beim studierten Beispiel zu bleiben, die gegenüber dem *Tetraphenyl-dimethyl-äthan* der Theorie nach geringere Dissoziation des

[1]) A. **381**, 202 (1911); **392**, 129 (1912); B. **55**, 1816 (1922). — Vgl. auch B. **55**, 2892 (1922).

[2]) A. **419**, 121 (1919).

[3]) Ebenda S. 1. — B. **55**. 1085 (1922). — Vgl. auch v. Auwers: J. pr. [2], **106**, 226 (1923).

[4]) B. **55**, 2285 (1922).

Digitized by Google

Tetraphenyl-diäthyl-äthans, durch die größere Neigung des *Diphenyl-äthyl-methyls* zur Disproportionierung weit überkompensiert würde.

Diese letzte Annahme über den Verlauf des Zerfalls der betrachteten Äthane als richtig unterstellt, steht die beobachtete Reihenfolge der Beständigkeit sogar im besten Einklang mit den Vorstellungen von der wechselnden Valenzbeanspruchung. Macht man nämlich die naheliegende Annahme, daß der Vorgang der Disproportionierung bei diesen einfachsten Beispielen in einem Übergreifen der freien Valenz auf das benachbarte Kohlenstoffatom unter Absprengung eines Wasserstoffatoms besteht, das dann ein anderes Molekül des Radikals hydriert, so wird die Neigung zur Disproportionierung eines Radikals $(C_6H_5)_2C.\overset{*}{C}H_2R$ im wesentlichen bestimmt sein durch die Beweglichkeit der Wasserstoffatome an dem mit * bezeichneten, zur freien Valenz α-ständigen Kohlenstoffatom, und da diese wieder vom Affinitätswert des Restes R abhängt, so sagen die von uns gefundenen Tatsachen nichts Anderes aus, als daß die Valenzbeanspruchung in der Reihenfolge Wasserstoff, Methyl, Phenyl zunimmt, wie es auch aus den Untersuchungen der mehrfach genannten Forscher folgt.

Ein exakter Entscheid zwischen den beiden verschiedenen Auffassungen vom Verlauf der Zerfallserscheinungen ist zur Zeit noch nicht möglich, vielleicht läßt er sich aus in Angriff genommenen umfassenden kinetischen Untersuchungen dieser Vorgänge später ableiten. Mit einiger Wahrscheinlichkeit folgt jedoch die Richtigkeit der oben zuletzt entwickelten Anschauung aus der Tatsache, daß das weiter unten näher zu besprechende *1,2-Diphenyl-1,1,2,2-tetrabenzyl-äthan* (VIII)

VIII $\begin{matrix}(C_6H_5CH_2)_2 \\ C_6H_5\end{matrix}.C-C.\begin{matrix}(CH_2C_6H_5)_2 \\ C_6H_5\end{matrix}$,

IX $(C_6H_5)_2C.CH_2CH_3$, X $(C_6H_5)_2C.CH:C(C_6H_5)_2$,

sich leicht darstellen läßt und in Lösung keine Neigung zum Zerfall und zur Disproportionierung zeigt. Daraus sieht man, daß offenbar der Einfluß der *Benzyl*gruppe auf die Dissoziationsfähigkeit eines Äthans im Einklang mit Meerwein und Skraup so gering ist, daß sich hier gar keine Radikale mehr zu bilden

Digitized by Google

vermögen[1]) und infolgedessen die Disproportionierung überhaupt ausbleibt. Wäre der Einfluß der *Benzyl*gruppe so groß, wie er nach der oben zuerst entwickelten Auffassung vom Verlauf der Zerfallsreaktion sein sollte, so müßte das erwähnte vierfach benzyl-substituierte Äthanderivat noch viel unbeständiger sein als sein nur zweifach benzyliertes Analogon.

Ganz unabhängig vom endgültigen Entscheid der noch schwebenden Fragen kann man jedoch aus dem Vergleich etwa des *Diphenyl-äthyl-methyls* (IX) mit dem vor kurzem entdeckten *Tetraphenyl-allyl*[2]) (X) einen wichtigen Schluß ziehen: Beim erstgenannten Radikal ist die Tendenz zur Disproportionierung außerordentlich groß, beim *Tetraphenyl-allyl* konnte diese Neigung bisher unter vergleichbaren Verhältnissen überhaupt noch nicht nachgewiesen werden, obwohl sich Lösungen des letztgenannten Radikals in sicher mindestens hunderte Male größerer Konzentration darstellen lassen, als die des hypothetischen *Diphenyl-äthyl-methyls*, und die Geschwindigkeit der doch wahrscheinlich dimolekularen Disproportionierungsreaktion von der Konzentration stark abhängig sein muß. Daraus folgt, daß der zur einfachst verlaufenden Disproportionierung nötige Wasserstoff in α-Stellung zur freien Valenz im *Tetraphenylallyl*[3]) viel fester gebunden ist, als in dem anderen Radikal oder, mit anderen Worten und verallgemeinert: Die Festigkeit der C-H-Bindung muß am doppelt gebundenen Kohlenstoffatom größer sein als am gesättigten

---

[1]) Mitunter wird mit einer Selbstverständlichkeit von der nicht vorhandenen Dissoziationsfähigkeit des *Hexabenzyläthans* gesprochen, daß der Anschein erweckt wird, als ob diese Substanz tatsächlich bekannt wäre. (Vgl. Schmidlin, „Das Triphenylmethyl". Stuttgart 1914. S. 1, S. Skraup, A. **419**, 31 (1919) und A. Schleicher, J. pr. [2], **105**, 350 [1923]). Demgegenüber muß betont werden, daß dies Äthanderivat bisher noch nicht dargestellt worden ist, und daß erst durch die Auffindung des hier beschriebenen *Tetrabenzyl-diphenyl-äthans* der exakte experimentelle Nachweis der Bedeutungslosigkeit der *Benzylgruppe* für die Dissoziation eines Äthans gelungen ist.

[2]) A. **434**, 50 (1923).

[3]) Bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur disproportionieren sich auch die *Tetra-aryl allyl-radikale* glatt im Sinne der Gleichung:

$$2\,(Ar)_2C.CH:C(C_6H_5)_2 = (Ar)_2C:C:C(Ar)_2 + (Ar)_2CH.CH:C(Ar)_2,$$

wie neuerdings festgestellt werden konnte.

Digitized by Google

aliphatischen[1]). Damit wären auch für das Wasserstoffatom dieselben Festigkeitsverhältnisse nachgewiesen, wie wir sie beim Halogenatom schon lange kennen.

Diese Feststellung ist ein neues, schwerwiegendes Argument zugunsten der Forderung, daß mit der alten Auffassung der Substitutionsreaktionen der aromatischen Kohlenwasserstoffe endgültig gebrochen werden muß, denn es wäre ein Widerspruch, anzunehmen, daß die fester gebundenen an einem $\diagdown C{=}C \diagup$-Komplex haftenden Wasserstoffatome leichter substituierbar sein sollen, als die locker gebundenen Wasserstoffatome in gesättigten aliphatischen Verbindungen. So führen auch diese Untersuchungen auf dem Gebiete der Radikalchemie mit Notwendigkeit zur *„Additionsauffassung"* der *Substitutionsreaktionen aromatischer Kohlenwasserstoffe*, deren Richtigkeit bekanntlich in neuerer Zeit besonders durch die eingehenden Untersuchungen von K. H. Meyer und Wieland[2]) auf ganz anderem Wege bewiesen worden ist.

Die letzte der vorn beschriebenen Kaliumverbindungen, das *Diphenyl-cyclohexyl-methyl-kalium* (II, Alph. = C_6H_{11}) wird durch *Tetramethyl-äthylen-bromid* in ein in Äther sehr schwer lösliches, farbloses Produkt übergeführt, das wahrscheinlich das gesuchte *1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-dicylohexyl-äthan*

XII $\underset{\dot{C}_6H_{11}}{(C_6H_5)_2C}\text{——}\underset{\dot{C}_6H_{11}}{C(C_6H_5)_2}$

ist, oder doch zum größten Teil aus diesem besteht. Die Substanz zeigt ein in verschiedenen Punkten von den übrigen *Tetra-aryl-dialphyl-äthanen* abweichendes Verhalten. So ist sie in ihren übrigens farblosen Lösungen in Chloroform empfindlich gegen Sauerstoff, Brom und vor allem Jod, und

---

[1]) Aus der Beständigkeit der *Triaryl-methyle* kann man diesen Schluß natürlich nicht ziehen, denn hier muß, bei fehlendem α-ständigem Wasserstoffatom, die Disproportionierung wesentlich komplizierter verlaufen als bei den von mir studierten Radikalen. So bildet sich ja bekanntlich bei der unter dem Einfluß von Licht verlaufenden Disproportionierung des *Triphenyl-methyls* neben *Triphenylmethan* das viel assoziationsfähigere *9-Phenyl-fluorenyl*, wobei aber ein viel gewaltsamerer Eingriff in das Molekül des *Triphenyl-methyls* erfolgen muß, als es bei den hier besprochenen Disproportionierungen der Fall ist, so daß schon aus diesem Grunde allein die Beständigkeit des *Triphenyl-methyls* erklärlich erscheint. Dies sei gegenüber der Bemerkung von Schlubach und Goes (B. 55, 2892 unten und 2893 oben, [1922]), in der dies nicht beachtet ist, betont.

[2]) Lit. siehe: A. 434, 56 Anm. 1 u. 2 (1923).

Digitized by Google

sie scheint daher tatsächlich in geringem Maße zur Dissoziation zu neigen. Damit stimmt überein, daß sie an der Luft langsam und unscharf von 125—150° schmilzt, wobei das Zusammensinken allmählich von oben nach unten sich fortsetzt, während der Schmelzpunkt in einer indifferenten Atmosphäre scharf bei 168—169° liegt. Da die Substanz jedoch bisher noch nicht in analysenreiner Form erhalten werden konnte und auch die Untersuchung der aus ihr durch Spaltung mit Kalium hervorgehenden tiefroten Kaliumverbindung deren zweifelsfreie Identifizierung mit dem theoretisch zu erwartenden *Diphenyl-cyclohexyl-methyl-kalium* noch nicht zuließ, so sei hier nicht weiter auf den Körper eingegangen. Ich hoffe, genauere Angaben über diesen Gegenstand in einer späteren Abhandlung machen zu können. Wenn der Körper tatsächlich die erwartete Konstitution besitzt, so wäre seine Luftempfindlichkeit und seine anscheinend geringe Neigung zur Disproportionierung nach den oben beschriebenen Erfahrungen an den übrigen *Tetra-phenyl-dialphyl-äthanen* höchst bemerkenswert.

Nachdem durch die beschriebenen Untersuchungen die Brauchbarkeit der „*Äthermethode*" für die Darstellung einer Reihe bisher noch nicht bekannter sechsfach substituierter Äthanderivate bewiesen war, haben wir uns der anfangs zurückgestellten systematischen Prüfung der Äther tertiärer Carbinole auf Spaltbarkeit durch Kalium wieder zugewandt. Diese Untersuchung führte zu dem vorläufigen Ergebnis, daß offenbar alle die tertiären Äther unter milden Bedingungen — in der Kälte in verdünnter ätherischer Lösung — durch Kalium gespalten werden, die am zentralen Kohlenstoffatom mindestens eine aromatische Gruppe enthalten. Wie weit die Spaltungsreaktion sich vielleicht auch auf ähnlich gebaute einfach arylsubstituierte sekundäre Äther oder die Äther gewisser kernsubstituierter primärer *Benzylalkohole* übertragen läßt, bleibt noch festzustellen.

Die Richtigkeit des eben ausgesprochenen Satzes folgt aus der Tatsache, daß sich die *Methyläther* des *Phenyl-dibenzyl-carbinols* (XIII, R = OCH_3) und das *Phenyl-dimethyl-carbinols* (XIV, R = OCH_3) noch recht leicht spalten lassen, während der rein aliphatische *Tertiärbutyl-methyläther* sowie die hydroaromatischen *Terpineol-*[1]) und *Camphenhydrat-methyläther* (XV und XVI) durch Kalium nicht angegriffen werden.

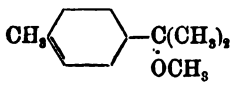
---

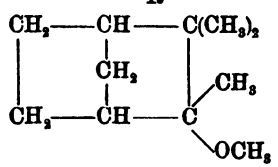
[1]) Die Unempfindlichkeit dieser Äther gegen Kalium folgt aus den Beobachtungen von Baeyer (B. 26, 2560 [1893]), der den *Terpineol-methyläther* anscheinend unzersetzt über Kalium-Natrium destillieren konnte (Sdp. $_{760}$ = 212°) und von Meerwein, der den Äther des *Camphen-*

Digitized by Google

XIII $(C_6H_5CH_2)_2C(C_6H_5)R$,

XIV $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2R$

XV 

XVI 

An der Reaktionsträgheit der Körper XV und XVI ist der ausschlaggebende Einfluß der aromatischen Gruppe besonders hübsch zu erkennen, denn XV ist ja nichts Anderes als ein im Kern methylierter und vierfach hydrierter *Phenyl-dimethyl-carbinol-methyläther* (XIV, R = OCH_3) und der *Äther des Camphenhydrats* zeichnet sich bekanntlich durch eine Beweglichkeit seiner Methoxylgruppe aus, die an die der Methoxylgruppe im Methyläther des *Triphenylcarbinols* erinnert[1]).

Aus dem Äther (XIII, R = OCH_3) entsteht bei der Spaltung das tief braun-violette *1,2,3-Triphenyl-isopropyl-kalium* (XIII, R = K), das mit Kohlensäure in die erwartete *α,β,β'-Triphenyl-isobuttersäure* (XIII, R = COOH), mit *Tetramethyl-äthylenbromid* in das *Tetrabenzyl-diphenyl-äthan* (VIII) übergeht. Über die letzte Substanz ist weiter oben bereits das Nötige gesagt worden und ich habe dem hier nichts hinzuzufügen.

Der Äther (XIV, R = OCH_3) liefert mit Kalium naturgemäß das *2-Phenyl-isopropyl-kalium* (2) (XIV, R = K), eine tiefrote, in Äther ziemlich leicht lösliche Substanz, aus der in der üblichen Weise mit Kohlensäure eine Carbonsäure darstellbar ist, die den von Wallach[2]) für *α-Phenyl-isobuttersäure* angegebenen Schmelzp. 76—78° und das erforderliche Äquivalentgewicht besitzt.

---

hydrats im Vakuum bei 88,5° (A. **435**, 186 [1924]), ja sogar unter Atmosphärendruck bei 202° unzersetzt über Kalium destillierte (Privatmitteilung). Da bei den Spaltungsreaktionen immerhin ein katalytischer Einfluß des oft bei ähnlichen Fällen erstaunlich wirksamen Diäthyläthers nicht ganz ausgeschlossen erschien, haben wir außerdem eine von Herrn Prof. Meerwein freundlichst zur Verfügung gestellte Probe des letztgenannten Äthers nach unserer Methodik untersucht, allerdings, wie zu erwarten war, ohne positives Resultat.

[1]) A. **435**, 179, 188 (1924).

[2]) Nachr. K. Ges, Wiss. Götting. 1899, Heft 2 S. 4. — C. 1899, II, 1048.

Digitized by Google

Für die Synthese der meisten *Diphenyl-tetra-alphyl-äthane*[1]), $(Alph)_2(C_6H_5)C.C(C_6H_5)(Alph)_2$, besitzt die „*Äthermethode*" natürlich bei weitem nicht die grundlegende Bedeutung, die sie für die Darstellung der um zwei Phenyle reicheren Analogen gewonnen hat. Denn diese Substanzen, deren Studium übrigens für die Radikalchemie wenig Überraschendes an den Tag fördern dürfte, sind auch aus den im allgemeinen existenzfähigen entsprechenden tertiären Chloriden nach der üblichen Methode zugänglich.[2]) Eine Ausnahme macht allerdings das besprochene *Tetrabenzyl-diphenyl-äthan* (VIII), bei dem diese Synthese an dem Umstand gescheitert ist, daß das *Dibenzyl-phenyl-carbinol* bisher noch nicht ins Chlorid umzuwandeln war.

Zum Schluß sei noch ein kurzes Wort über die Herstellung der Äther der tertiären *Phenyl-dialkyl-carbinole* vom Typus XIII und XIV ($R = OCH_3$) gesagt. Ist das zugehörige Chlorid darstellbar, so läßt man dieses einfach längere Zeit in Methylalkohol gelöst stehen, um seine quantitative Umwandlung in den Methyläther zu erzielen. So ist der Äther XIV ($R = OCH_3$) bereitet worden. Mit Methylalkohol und Mineralsäuren analog den oben beschriebenen Verätherungen verläuft die Umwandlung dieser Carbinole in die Äther in der Kälte zu langsam, um praktisch brauchbar zu sein. In der Wärme macht sich neben der Verätherung in steigendem Maße die Dehydratation bemerkbar, so daß die Ausbeuten an Äther geringer sind, als in den eingangs erwähnten Fällen. Immerhin ließ sich so der Methyläther des *Dibenzyl-phenyl-carbinols* (XIII, $R = OCH_3$) in befriedigender Ausbeute darstellen.

Experimenteller Teil.

Arbeitsweise zur Darstellung der Diaryl-alphyl-carbinol-methyläther.

Wir haben stets mit den *Methyl äthern* gearbeitet, da diese sich durch besonders große Krystallisationsfähigkeit auszeichnen. Zu ihrer Darstellung werden die Carbinole im Fünffachen der Theorie, oder bei schwerer löslichen Carbinolen in möglichst wenig kaltem Methylalkohol gelöst und mit

---

[1]) Gemeint sind hier nur Substanzen mit gesättigten aliphatischen Substituenten. Für die Körper mit mehreren ungesättigten Gruppen kommt wahrscheinlich wieder nur die „Äthermethode" als Darstellungsverfahren in Betracht.

[2]) So ist z. B. das *Tetramethyl-dipenyl-äthan* $(CH_3)_2(C_6H_5)C.C(C_6H_5)(CH_3)_2$ von Klages aus dem entsprechenden Chlorid erhalten worden. [B. 35, 2638 (1902).]

Digitized by Google

so viel Schwefelsäure, die man vorher mit etwas Methylalkohol verdünnt hat, versetzt, daß die Lösung etwa 2 Proc. Schwefelsäure enthält. Doch braucht man mit dem Einhalten dieser Konzentration nicht besonders peinlich zu sein, da die Verätherung auch mit weniger Schwefelsäure, wenn auch langsamer, zu erreichen ist und andererseits eine höhere Konzentration der Säure nichts zu schaden scheint, wenigstens konnten wir in einem Falle, beim *Diphenyl-äthyl-carbinol*, mit der Konzentration bis zu 8 Proc. hinaufgehen, ohne daß sich die Wasserabspaltung bemerkbar gemacht hätte. Bei diesem Versuch verlief die Verätherung besonders schnell. Läßt man die Lösungen bei Zimmertemperatur stehen, so krystallisieren die Äther nach einigen Stunden bis einigen Tagen aus, sodaß meistens das Ganze zu einem dicken Brei gesteht. Wenn die Ausscheidung sich nicht mehr vermehrt, kühlen wir mit Kältemischung, saugen ab und waschen den Krystallbrei zuerst mit kaltem Methylalkohol, dann mit schwach ammoniakalischem Methylalkohol aus, um die letzten Spuren der Säure zu beseitigen. Da von vornherein mit der Möglichkeit einer Verunreinigung der Äther durch die entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die ähnliche Löslichkeitsverhältnisse besitzen, gerechnet werden mußte, wurden diese in allen den Fällen, wo sie fest sind, zum Vergleich hergestellt und gezeigt, daß schon geringe Mengen derselben genügen, um den Schmelzpunkt der Äther stark herunterzudrücken, sodaß aus den scharfen und konstanten Schmelzpunkten sämtlicher Präparate der Äther im Verein mit ihren übrigen Eigenschaften auf ihre völlige Reinheit geschlossen werden kann.

Ausführung der Spaltung der Äther durch Kalium.

Es zeigte sich, daß die Verwendung der *flüssigen Kalium-Natriumlegierung* (5 Teile Kalium, 1 Teil Natrium) nur in vereinzelten Fällen besondere Vorteile bietet, so vor allem dann, wenn es sich um die schnelle Prüfung eines Äthers auf Spaltbarkeit handelt oder wenn die Unbeständigkeit der Kaliumverbindung gegen Äther, in dem die Spaltungen am besten verlaufen, zur möglichst beschleunigten Durchführung der Reaktion zwingt. Wenn der von der Legierung zur Erhaltung ihrer flüssigen Beschaffenheit stets zu verwendende Überschuß (man nahm meist das Doppelte der Theorie an Kalium) stört, was aber bei den meisten Reaktionen nicht der Fall ist, so kann man den größten Teil des Metalls, aber nicht alles, durch Ausschütteln der ätherischen Suspension mit trocknem Quecksilber wegnehmen. Diese etwas unangenehme Operation wird in einem nach Art eines Stickstoffrohres gebauten Scheidetrichter ausgeführt, und zwar muß die das Kalium enthaltende Suspension sehr langsam und vorsichtig unter gutem Schütteln zum gut gekühlten Quecksilber gegossen werden, dessen Menge so zu bemessen ist, daß das entstehende Kalium-Natrium-amalgam flüssig bleibt. Zum Schluß schüttelt man dann nach dem Zuschmelzen des Gefäßes noch so lange, bis das bei der Vereinigung der Metallkügelchen mit dem Quecksilber entstehende knisternde Geräusch völlig aufgehört hat. So kann man die vorhandene blanke Legierung völlig beseitigen, doch bleiben die Anteile des Metalls zurück, die von der ausgefallenen Kaliumverbin-

Digitized by Google

dung fest umkrustet sind. Für die im nachfolgenden beschriebenen Umsetzungen bietet diese Beseitigung des Alkalimetalls keinerlei Vorteile, doch kann sie vielleicht gelegentlich einmal von Bedeutung werden.

In den meisten Fällen findet die Einwirkung des Kaliums auf die Äther so schnell statt, daß man mit der theoretischen Menge feinen Kaliumpulvers die besten Resultate erzielt. In diesen Fällen wählt man das Stickstoffrohr etwas starkwandig und gibt dem reagierenden Gemisch eine Portion ausgeglühten, scharfkantigen *Dennstedtquarzes* von etwa Erbsengröße bei, der beim Schütteln die Krusten der ausgeschiedenen Kaliumverbindung vom Kalium losscheuert und dieses selbst noch weiter zermalmt. Man ersieht dann den Endpunkt der Reaktion daraus, daß das Stickstoffrohr von einer gleichmäßigen, feinpulvrigen, tief gefärbten Suspension erfüllt ist und keine größeren Partikelchen außer dem Quarz mehr zu erkennen sind.

Ein Eingehen auf die einzelnen beim Arbeiten mit den empfindlichen Kaliumverbindungen anzuwendenden Vorsichtsmaßregeln erübrigt sich, da die bekannte, von Schlenk[1]) ausgearbeitete Technik der „*Stickstoffröhren*" jetzt wohl zum Allgemeingut der Chemiker geworden ist.

[1,1-Diphenyl-äthyl]-methyläther (entspr. I, Alph = CH_3).

Diese Substanz ist von sämtlichen untersuchten Äthern in Methylalkohol am leichtesten löslich, so daß sie sich mitunter nicht krystallin abscheidet. In diesem Falle zeigt sich der Endpunkt der Verätherung darin, daß eine kleine, auf dem Uhrglas verdunstete und zum Erstarren gebrachte Probe der methylalkoholischen Lösung von wenig Petroläther leicht und vollkommen aufgenommen wird. Man arbeitet dann durch Eingießen in Wasser, Entsäuren, Ausäthern usw. auf. In gleicher Weise werden auch die Mutterlaugen verarbeitet, wenn der größte Teil des Äthers vorher auskrystallisiert war. Die Substanz läßt sich im Vakuum destillieren (Siedep.$_{12}$ = 140°) und aus Methylalkohol, den man zuletzt bis auf — 20° abkühlt, umkrystallisieren. Man bekommt so feine weiße Nädelchen vom Schmelzp. 35—36°, die in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, außer in Methylalkohol, der sie nur mäßig leicht aufnimmt, spielend löslich sind.

0,1242 g Subst.: 0,3858 g CO_2, 0,0878 g H_2O.

$C_{15}H_{16}O$	Ber. C 84,86	H 7,60
	Gef. „ 84,74	„ 7,91.

Das *1,1-Diphenyl-äthyl-kalium* wird zweckmäßig mit der theoretischen Menge Kalium hergestellt. Man kann in ziemlich

[1]) B. 46, 2843 (1913).

Digitized by Google

hoher Konzentration arbeiten: Wir setzten meist 5—10 g des eben besprochenen Äthers, in 50—100 ccm absolutem Äther gelöst, zur Spaltung an. Die Reaktion ist nach wenigen Stunden beendet, doch schüttelte man zur Sicherheit noch einen Tag weiter auf der Maschine. Man bekommt so die Kaliumverbindung in Gestalt eines je nach dem Zerteilungsgrad hell oder dunkel ziegelroten Pulvers, dessen krystalline Beschaffenheit mit dem bloßen Auge nicht zu erkennen ist. Zur Darstellung der

α,α-Diphenyl-propionsäure (III, Alph = CH_3)

leitet man trocknes Kohlendioxyd in die Suspension des *1,1-Diphenyl-äthyl-kaliums* in Äther ein, bis die roten Teilchen völlig verschwunden sind. Zur Sicherheit kann man jetzt etwas Alkohol zugeben. Hat man mit einem Überschuß an Metall oder mit Legierung gearbeitet, so muß dieser mit Alkohol beseitigt werden, bevor man Wasser zugibt. Im letzten Fall enthält dann die stark alkalische wäßrige Schicht nur geringe Mengen der Säure: Die Hauptmenge des Kaliumsalzes bleibt in der alkoholisch ätherischen Schicht und muß dieser durch mehrmaliges Ausschütteln mit kleinen Wassermengen entzogen werden. Diese Erscheinung ist bei den meisten der im nachstehenden noch zu beschreibenden Säuren zu beobachten, sodaß wir hier ein- für allemal darauf hinweisen. Die freie Säure läßt sich aus verdünntem Alkohol oder Benzin umkrystallisieren und zeigt dann den richtigen Schmelzp. 172°. Mischprobe mit nach Böttinger (a. a. O.) bereiteter Säure gab keine Depression. Das Silbersalz zeigte den Silbergehalt 32,4 Proc. Ag. (Ber. 32,4.)

Die Ausbeute an Säure beträgt 80—90 Proc. der Theorie, weshalb wir diese Bildungsweise der *α,α-Diphenyl-propionsäure* für das zur praktischen Darstellung geeignetste Verfahren halten.[1])

[1]) Auch für die praktische Darstellung beliebiger Mengen *Triphenyl-essigsäure* ist u. E. die äußerst einfach und glatt verlaufende Synthese aus dem *Triphenyl-methyl-äthyläther* am besten geeignet. Gegenüber dem bekannten Schlenkschen Verfahren [B. 47, 1666 (1914)] besitzt die Methode den Vorteil, daß man die Herstellung der hierbei nötigen, eventuell sehr großen Quantitäten Natriumamalgam spart. In etwa 10-proc. ätherischer Lösung verläuft die Einwirkung der theoretischen Menge Kaliumstaubs auf den Äther recht stürmisch, sodaß Kühlung notwendig ist, und nach 1—2 Stunden ist das Metall völlig zum leuchtend roten, pulvrigen *Triphenyl-methyl-kalium* zerfallen. Ein Zusatz von Quarz ist hier nicht nötig.

Digitized by Google

1,2,2-Triphenylpropan (IV)

wird durch Zugabe der theoretischen Menge Benzylchlorid aus dem *1,1-Diphenyl-äthyl-kalium* oder durch Zugabe der äquivalenten Menge jodfreien Jodmethyls aus dem unten noch zu beschreibenden *1,1,2-Triphenyl-äthyl-kalium* bereitet. In beiden Fällen hinterläßt die farblos gewordene und zur Entfernung der anorganischen Bestandteile mit Wasser geschüttelte ätherische Lösung dieselbe farblose Substanz, die nach dem Verreiben mit Alkohol und dem Umkrystallisieren aus Benzol und Alkohol in kleinen, derben, verwachsenen Prismen erhalten wird und konstant bei 116—117° schmilzt.

0,1270 g Subst.: 0,4302 g CO_2, 0,0853 g H_2O.

$C_{21}H_{20}$	Ber. C 92,60	H 7,40
	Gef. „ 92,41	„ 7,52.

2,2,3,3-Tetraphenyl-butan (*1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-dimethyl-äthan*) (V).

Auf die verschiedenen, im theoretischen Teil besprochenen, nur in schlechter Ausbeute (15—20 Proc. d. Th.) zu dieser Substanz führenden Reaktionen, gehen wir nicht näher ein. Betont sei nur, daß beim Umsatz der Kaliumverbindung mit *Äthylenbromid* das entstehende *Acetylen* direkt mit dem Reagens von Ilosvay[1]) nachgewiesen wurde. Im folgenden sei lediglich das beste Verfahren beschrieben.

Die das *1,1-Diphenyl-äthyl-kalium* enthaltende Stickstoffröhre wird mit Eiswasser abgekühlt. Dann gibt man vorsichtig unter Umschwenken durch einen Kapillartrichter die Lösung der berechneten Menge *Tetra-methyl-äthylenbromid*[2]) in absolutem

[1]) B. 32, 2697 (1899).

[2]) Versuche zur Darstellung dieser Verbindung nach Thiele [B. 27, 455 (1894)] aus *Pinakon* verliefen wegen der nebenher stattfindenden *Pinakolinumlagerung* sämtlich nur mit geringer Ausbeute. Besser gelingt die Umsetzung von *Isopropyl-dimethyl-carbinol* $(CH_3)_2CH—C(OH)(CH_3)_2$ mit Brom [vgl. Houben-Weyl III, 16 (1923)]. Man kühlt dieses gut in Eis ab und tropft von der berechneten Menge Brom zunächst einige Tropfen zu, wartet, bis diese entfärbt sind und kann dann allmählich unter weiterer Kühlung den Rest zugeben. Zum Schluß reibt man das meist schon erstarrende Reaktionsprodukt mit Alkohol an, filtriert und krystallisiert einmal aus Alkohol um. Nach kurzem Trocknen auf dem Wasserbade ist die Substanz zum Umsatz mit den Kaliumverbindungen geeignet. Das nötige *Isopropyl-dimethyl-carbinol* war aus Aceton und *Isopropyl-magnesiumbromid* durch Umsatz bei recht tiefer Temperatur in etwa 60-proc. Ausbeute zugänglich, die Umsetzung von *Isobuttersäureester* mit *Magnesiumjodmethyl* wird aber wahrscheinlich bessere Ausbeuten liefern.

Digitized by Google

Äther zu. Der Röhreninhalt wird farblos und scheidet reichlich Kaliumbromid ab. Nach dem Ausschütteln mit Wasser und Trocknen, das jetzt nach dem Umsatz der Kaliumverbindung natürlich an der Luft geschehen kann, dampft man die ätherische Lösung in einem höchstens 50° warmen Wasserbad ein.

Im abdestillierten Äther lassen sich bis zu 70 Proc. der theoretischen Menge des gebildeten ungesättigten Kohlenwasserstoffs durch Titration mit Brom feststellen. Nach dem erneuten Abdampfen des Äthers hinterbleibt reines *Tetramethyl-äthylen-bromid*, womit der Kohlenwassesrtoff als *Tetramethyl-äthylen* erkannt ist.

Das zunächst meist ölige *2,2,3,3-Tetraphenyl-butan* erstarrt beim Anreiben mit Eisessig oder Alkohol und ist dann schon fast rein. Es ist leicht löslich in Benzol, mäßig in Äther, schwer in Alkohol und wird am besten aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol umkrystallisiert, doch ist längeres Kochen der benzolischen Lösung zu vermeiden. Schmelzp. 126—127°. Ausbeute 70 Proc. der Theorie.

0,1151 g Subst.: 0,3918 g CO_2, 0,0756 g H_2O. — 0,2052 g, 0,1884 g Subst. in 15,84 g gefrierendem Benzol (K = 5100): Δ = 0,200°, 0,182°.

$C_{28}H_{26}$	Ber. C 92,77	H 7,23	M 362
	Gef. „ 92,86	„ 7,35	„ 341, 344.

Disproportionierung: Man löste 0,905 g Substanz in 10 ccm *Tetrachlorkohlenstoff*, schmolz in ein Röhrchen ein und erhitzte 4 Stunden auf 100°. (Wahrscheinlich genügt eine weit kürzere Zeit.) Darauf titrierte man mit einer Bromlösung in *Tetrachlorkohlenstoff* von bekanntem Gehalt. Verbraucht 0,37 g Brom, ber. 0,40 g. Man destillierte mit Wasserdampf, isolierte die zurückbleibende Substanz mit Äther, verdünnte das erhaltene Öl mit etwas Methylalkohol und kühlte im Kältegemisch. Nach einigem Kratzen schied sich dann eine farblose, krystallinische Substanz ab, die den Schmelzp. 40° zeigte und durch Mischprobe mit *β,β-Diphenyl-vinyl-bromid* (Schmelzp. 40°) identifiziert wurde.

Die *Spaltung durch Kalium-Natrium*legierung verlief ziemlich langsam. Die rote Kaliumverbindung wurde in die Carbonsäure übergeführt. Diese zeigte nach vorsichtigem Destillieren und zweimaligem Umkrystallisieren den Schmelzp. 172° und war identisch mit *α,α-Diphenyl-propion-säure*.

Digitized by Google

[1,1-Diphenyl-propyl]-methyl-äther (I, Alph = C_2H_5).

Der eingangs gegebenen allgemeinen Darstellungsvorschrift ist nichts mehr hinzuzufügen. Der Äther ist in Methylalkohol so schwer löslich, daß er sich zu 75—80 Proc. der Theorie direkt fest abscheidet und ein Aufarbeiten der Mutterlauge sich nicht verlohnt. Er wird aus Methylalkohol in feinen weißen Blättchen erhalten, aus dem Schmelzfluß schießt er in großen, dreieckigen, derben Platten an. Schmelzp. 68—69°.

0,1043 g Subst.: 0,3238 g CO_2, 0,0747 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O$	Ber. C 84,91	H 8,02
	Gef. „ 84,70	„ 8,01.

1,1-Diphenyl-propyl-kalium (II, Alph = C_2H_5).

Die Spaltung wird in diesem Falle zweckmäßig mit *Kalium-Natrium*-legierung vorgenommen und zwar in möglichst konzentrierter Lösung. (Auf 5 g Substanz etwa 30 ccm absoluten Äther.) Beim kräftigen Schütteln emulgiert sich die dick-ölig ausfallende Kaliumverbindung in der Lösung und hält die Legierung in feiner Suspension. In verdünnter Lösung scheidet sich das *Diphenyl-propyl-kalium* als rotes Öl am Boden der Stickstoffröhre ab, umhüllt das Metall und verlangsamt seine Einwirkung. Nach 2—3-tägigem Schütteln kann die Umsetzung als beendet angesehen werden. Die Einwirkung von Kohlendioxyd wird, wie oben beschrieben, vorgenommen. Die gebildete

α,α-Diphenyl-buttersäure

krystallisiert aus Benzin in hübschen, farblosen Nadeln und zeigt den Schmelzp. 170—172° (Lit. a. a. O. 173—174°). Das in der üblichen Weise dargestellte Silbersalz diente zur folgenden Analyse:

0,1998 g Subst.: 0,0623 g Ag

$C_{16}H_{15}O_2Ag$ Ber. Ag 31,08, Gef. 31,18.

3,3,4,4-Tetra-phenyl-hexan (*1,1,2,2-Tetra-phenyl-1,2-diäthyl-äthan*) (VI).

Bei der Darstellung dieser Verbindung halte man sich genau an folgende Vorschrift: Die aus etwa 5 g *[1,1-Diphenyl-propyl]-methyl-äther* in 30 ccm Äther hergestellte Suspension des

Digitized by Google

Diphenyl-propyl-kaliums in Äther wird recht vorsichtig bei — 20° mit einer vorgekühlten ätherischen Lösung der berechneten Menge *Tetramethyl-äthylenbromid* umgesetzt. Darauf gießt man die eine dicke weiße Suspension enthaltende ätherische Lösung von der Hauptmenge der überschüssigen *Kalium-Natriumlegierung* in einen gekühlten Scheidetrichter ab, wäscht das Metall noch zweimal mit einigen Kubikzentimetern absoluten Äthers aus und versetzt die gesammelten ätherischen Lösungen unter dauernder starker Kühlung sehr vorsichtig mit Alkohol, um die übergerissenen Anteile des Alkalimetalls zu entfernen. Dann gibt man Eiswasser zu und schüttelt kräftig durch. Der jetzt noch im Äther suspendierte weiße Niederschlag ist das gesuchte *Tetraphenyl-hexan.* Es wird sofort abgesaugt und zunächst an der Luft, dann im Vakuum bei 50° getrocknet.[1]) Hat man anfangs in größerer Verdünnung gearbeitet, so bleibt das *Hexan*derivat im Äther gelöst. Man saugt dann unter vermindertem Druck durch die ätherische Lösung, ohne sie zu trocknen, einen starken Stickstoffstrom[2]), wobei man durch Einstellen des betreffenden Gefäßes in Wasser von Zimmertemperatur dafür sorgt, daß die Temperatur nicht allzu tief sinkt. In gleicher Weise können die ätherischen Mutterlaugen aufgearbeitet werden, wenn sich der Kohlenwasserstoff anfangs schon fest ausgeschieden hat. Dieser kommt schon während des Verdunstens des Äthers heraus und wird zum Schluß durch Verreiben mit etwas Alkohol vollständig abgeschieden. Ausbeute 75 Proc. der Theorie. Die so gewonnene Substanz ist rein, denn ihr bei 85—86° liegender Schmelzpunkt steigt nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform und Alkohol nicht mehr.

0,1126 g Subst: 0,3805 g CO_2, 0,0815 g H_2O.

$C_{30}H_{30}$	Ber. C 92,25	H 7,75
	„ 92,19	„ 8,10

Nachweis des allmählichen Zerfalls des *Tetraphenyl-hexans* in benzolischer Lösung durch Mol.-Gewichtsbestimmung.

0,1616 g Substanz in 11,09 g gefrierendem Benzol (K = 5100)

---

[1]) Das Trocknen im Vakuum ist wesentlich, da die Substanz anscheinend Krystallösungsmittel festhält.

[2]) Sicherlich wäre auch Luft anwendbar.

Digitized by Google

Zeit in Min.	0	8,8	14,7	18,7	26,75	35,4	43,1	54,6	71,2	89	102	126	173	218
Δ^0	—	0,225	0,241	0,250	0,261	0,280	0,292	0,304	0,328	0,338	0,346	0,357	0,380	0,380
M (scheinbar)	390 [1]	330	308	297	285	265	255	245	227	220	215	208	196	196
Gespalten %	0	18,2	26,5	31,3	36,9	47,1	53,0	59,3	71,9	77,3	81,5	87,4	99,2	99,2

Wenn auch die sich hieraus für eine monomolekulare Reaktion errechnenden Geschwindigkeitskonstanten, von deren Wiedergabe wir absehen, keine befriedigende Konstanz aufweisen, so hat der Zerfall trotzdem im wesentlichen den „*Habitus*" einer Reaktion erster Ordnung, denn wie man aus der Tabelle leicht ablesen kann, ist die „*Halbwertszeit*" (etwa 40 Min.) genau halb so groß wie die „*Viertelwertszeit*" (etwa 80 Min.)

Bei etwa vierfacher Anfangskonzentration verlief der Zerfall merkwürdigerweise sehr viel langsamer, sodaß fast das richtige Molekulargewicht bei der ersten Ablesung gefunden wurde:

0,6019 g Subst. in 11,178 g gefrierendem Benzol (K = 5100) $\Delta = 0{,}737^0$.
$C_{30}H_{30}$ Ber. M 390 Gef. M 373 (— 4%).

Nach 12 Stunden war der Zerfall noch nicht zur Hälfte beendet. Es muß einstweilen dahingestellt bleiben, ob man es hier mit katalytischen Einflüssen zu tun hat, oder ob diese Erscheinungen der Substanz eigentümlich sind. Dies wird erst die weitere Untersuchung lehren.

Disproportionierung: 0,781 g ($^1/_{500}$ Mol) Substanz wurden in 20 ccm trocknen Schwefelkohlenstoffs gelöst und 30 Min. gekocht. Nach dem Abkühlen titrierte man mit Bromlösung. Gef.: 0,314 g Brom, Ber.: 0,312 g Brom.

Von einer *Spaltung durch Kalium* wurde abgesehen, da man bei der ausgesprochenen Neigung des Körpers, unter Zerfall das für Alkalimetall additionsfähige *1,1-Diphenyl-propen* zu liefern, von vornherein mit einer Erschwerung des Nachweises der Spaltprodukte rechnen mußte.

[*1,1,2-Triphenyläthyl*]-*methyl-äther*, (I, Alph = $CH_2C_6H_5$).

Die Substanz kommt aus dem Verätherungsgemisch in großen flachen, schwertförmig zugespitzten und radial verwachsenen Prismen heraus. Die Ausbeute beträgt etwa 90 Proc. der Theorie. Der Äther wird aus einem Gemisch von Benzol und Methylalkohol oder aus Eisessig umkrystallisiert und zeigt dann den Schmelzp. 93—94°.

[1]) Theoretisch!

Digitized by Google

0,1058 g Subst.: 0,3387 g CO_2; 0,0682 g H_2O.

$C_{21}H_{20}O$	Ber.	C 87,46	H 6,99
	„	87,34	„ 7,21.

1,1,2-Triphenyl-äthyl-kalium.

Die Spaltung des eben besprochenen Äthers mittels der berechneten Menge Kalium setzt sehr prompt unter Selbsterwärmung der etwa 10—15-proc. absolut ätherischen Lösung bis zum Sieden ein, sodaß man beim Zuschmelzen des Stickstoffrohrs am besten kühlt und recht schnell arbeitet. Die Kaliumverbindung bleibt meist längere Zeit in übersättigtem Zustand im Äther gelöst, um dann, meist ziemlich plötzlich, in kleinen braunen, metallisch blau glänzenden Krystallen auszufallen, die nach etwa eintägigem Schütteln von den Quarzstückchen zu einem feinen braunen Pulver zermahlen werden. Die daraus in üblicher Weise darzustellende

α,α,β-Triphenyl-propionsäure zeigt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzin den Schmelzp. 131—133°.

0,1498 g Subst.: 0,4580 g CO_2, 0,0825 g H_2O.

$C_{21}H_{18}O_2$	Ber.	C 83,41	H 6,00
	Gef.	„ 83,41	„ 6,16.

Das in bekannter Weise herzustellende Silbersalz ist ein in Wasser schwer lösliches weißes Pulver.

0,1369 g Subst.: 0,0360 g Ag.

Ber. Ag 26,37 Gef. Ag 26,30.

Von den verschiedenen Versuchen zur Herstellung des 1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-dibenzyl-äthans (VII) sei nur einer erwähnt, bei dem das Äthanderivat durch vorsichtigen Umsatz der vorerwähnten Kaliumverbindung mit der berechneten Menge Brom bei —80° erhalten werden sollte. Man bekam hier tatsächlich auch ein bei 0° in Äther schwer lösliches Produkt, das aber noch während des Aufarbeitens schnell in Lösung ging und deshalb nur in minimaler Menge isoliert werden konnte. Diese Erscheinung läßt darauf schließen, daß das gesuchte sechsfach substituierte Äthan wirklich zunächst entsteht und dann zerfällt, und daß hier nicht etwa die Disproportionierung der aus der Kaliumverbindung primär in Freiheit gesetzten Radikale schon zum größten Teil vor deren Vereinigung zum Äthan beendet ist, wie man dies in Analogie zu den von Wieland bei Versuchen zur Synthese des *Tetraäthylhydrazins*[1]) gemachten Erfahrungen hätte vermuten können. Außerdem ermutigt diese Beobachtung dazu, die Durchführung der gewünschten Synthese erneut unter noch subtileren Bedingungen zu versuchen.

[1]) A. 392, 129 (1912).

Digitized by Google

[Diphenyl-cyclohexyl-methyl]-methyläther (*I*, *Alk* = C_6H_{11}).

Das zur Darstellung dieses Äthers nötige *Diphenyl-cyclohexyl-carbinol* wurde auf dem schon von Schmidlin[1]) beschrittenen Wege hergestellt. Die Überführung des *Cyclohexanols* ins *Cyclohexyl-bromid* gelingt in Übereinstimmung mit E. Krause[2]) quantitativ, wenn man im wesentlichen nach der Vorschrift von Freundler und Damond[3]) arbeitet, aber weniger *Phosphortribromid* (0,6 Mol) nimmt und zum Schluß nur gerade so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Grenze der gebildeten Schichten sich nicht mehr verschiebt ($^1/_2$ Stunde).

Die Darstellung der *Hexahydrobenzoesäure* aus dem Bromid nach Zelinsky[4]) kann in jedem beliebigen Maßstabe mit gleicher Ausbeute vorgenommen werden. Wesentlich ist, daß man beim Einleiten des Kohlendioxyds in die Grignardsche Lösung sehr gut kühlt und einen flotten Strom des Gases einleitet. Die Ausbeute steigt dann auf 47 Proc. der Theorie (Zelinsky 35 Proc. aus Jodcyclohexan). Im übrigen ist zu der Schmidlinschen Synthese nichts zu bemerken, als daß sie auch in ihrer letzten Phase mit beliebigen Mengen durchzuführen ist, und daß das *Diphenyl-cyclohexyl-carbinol* nach dem Anreiben mit wenig Petroläther meist schon bald erstarrt.

100 g Cyclohexanol liefern 160 g Bromcyclohexan, 47 g Hexahydrobenzoesäure, 47 g Hexahydrobenzoesäureäthylester und 48 g Diphenylcyclohexyl-carbinol, aus denen sich schließlich 40 g des entsprechenden Äthers erhalten lassen, sodaß die Gesamtumsetzung vom Cyclohexanol zum gesuchten Äther mit einer Ausbeute von 14—15 Proc. der Theorie verläuft.

Die Verätherung des *Diphenyl-cyclohexyl-carbinols* vollzieht sich ziemlich langsam. Man saugt zweckmäßig alle 24 Stunden den gebildeten Äther ab und erkennt dann den Endpunkt der Reaktion daran, daß sich nach weiterem Stehen und anschließendem Abkühlen nichts mehr abscheidet. Aus Eisessig oder besser Äthylalkohol kommt der Körper in kleinen blättchenförmigen, flachen Prismen vom Schmelzp. 69—70° heraus.

0,1178 g Subst.: 0,3716 g CO_2, 0,0923 g H_2O.

$C_{20}H_{24}O$	Ber. C 85,66	H 8,63
	Gef. „ 86,06	„ 8,77.

Diphenyl-cyclohexyl-methyl-kalium.

Diese in Äther verhältnismäßig leicht lösliche, schön rote Kaliumverbindung bildet sich wieder sehr rasch mit der theo-

[1]) B. 41, 449 (1908). [2]) B. 57, 534 (1924).

[3]) C. r. 141, 593 (1905); — C. 1905, II, 1429; — Bl. [III] 35, 544 (1905).

[4]) B. 35, 2687 (1902).

Digitized by Google

retischen Menge Kalium, bleibt zunächst in übersättigter Lösung und krystallisiert dann recht hübsch aus. Nach längerem Stehen einer ziemlich verdünnten übersättigten Lösung hatten sich gelegentlich große, durchsichtige rubinrote Individuen abgeschieden, die sich leicht nach dem Abgießen des Äthers und Trocknen im Stickstoffstrom durch vorsichtiges Auslesen vom beigemengten Kaliumalkoholat abtrennen und zur Analyse bringen ließen. Zu diesem Zweck wurde das die Substanz enthaltende Röhrchen gewogen, die Krystalle entnommen, sofort in Alkohol eingetragen und dann zurückgewogen. Die alkoholische Lösung wurde titriert:

0,0294 g, 0,0541 g Subst.: 1,00, 1,90 ccm $^n/_{10}$ HCl.
$C_{19}H_{21}K$ Ber. K 13,56 Gef. K 13,30, 13,78.

Bei der Umwandlung der Kaliumverbindung mittels Alkohol ins *Diphenyl-cyclohexyl-methan* erstarrt die erhaltene Substanz rasch und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 56—57°. Ein nach Schmidlin[1]) hergestelltes Vergleichspräparat erniedrigt den Schmelzpunkt nicht.

Diphenylcyclohexylessigsäure (III, Alph = C_6H_{11}).

Die direkt aus der Kaliumverbindung erhaltene Säure schmilzt noch etwas unscharf. Nach 2—3 maligem Umkrystallisieren aus Eisessig liegt der Schmelzpunkt konstant bei 202—203°. Sie bildet ein feines, mikrokrystallines Pulver.

0,0995 g Subst.: 0,2966 g CO_2, 0,0690 g H_2O.
$C_{20}H_{22}O_2$ Ber. C 81,59 H 7,54
Gef. „ 81,32 „ 7,76.

Silbersalz: 0,1918 g Subst.: 0,0516 g Ag.
Ber. Ag 26,89 Gef. Ag 26,9.

1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-dicyclohexyl-äthan (XII) (?).

Die Darstellung der Substanz verläuft analog der des oben beschriebenen *2,2,3,3-Tetraphenyl-butans*, nur hat die gesamte Aufarbeitung im Stickstoffstrom in der zur Herstellung der *Tetra-aryl-allyl-radikale* konstruierten Apparatur[2]) zu geschehen. Hat man anfangs den *Methyläther des Diphenyl-cyclohexyl-carbinols*

[1]) B. 45, 892 (1912).

[2]) A. 434, 63 (1923). Gebraucht wird natürlich nur der Scheidetrichter und das Filtrierröhrchen.

Digitized by Google

in ziemlich konzentrierter Lösung (z. B. 6 g in 30—50 ccm absol. Äther) angewandt, so scheidet sich das Reaktionsprodukt zum größten Teil im Äther als farbloser Niederschlag ab, andernfalls ist es nach vorsichtigem Konzentrieren durch behutsamen Zusatz von Alkohol auszufällen, doch ist dann die im ersten Fall 80 Proc. der Theorie betragende Ausbeute wesentlich geringer. Nach dem Trocknen im Stickstoffstrom bekommt man ein lockeres farbloses Pulver, das unter dem Mikroskop deutlich krystallin ist. Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln schwer, und mäßig leicht in Chloro- und Bromoform löslich. Zur Analyse wurden mehrere Stunden bei 60° in Stickstoffatmosphäre im Vakuum getrocknete Proben verwandt. Die Verbrennungen weisen hartnäckig zu wenig Kohlenstoff auf, dagegen besaß die Substanz das richtige Molekulargewicht. Die besten Bestimmungen seien im nachfolgenden wiedergegeben:

0,1191 g, 0,1537 g Subst.: 0,3926, 0,5110 g CO_2; 0,0904 g, 0,1208 g H_2O. — 0,3450 g, 0,3204 g Subst. in 35,63, 35,23 g gefrierendem Bromoform (K = 14400) Δ = 0,290°, 0,270°.

$C_{38}H_{42}$	Ber. C 91,51	H 8,49	M 498
	Gef. „ 89,93, 90,70	„ 8,49, 8,80	„ 480, 485.

Verhalten gegen Halogene: *Brom* wird von der farblosen Lösung der Substanz in Chloroform zunächst rasch, dann langsamer verschluckt. Der Umschlag ist undeutlich. Er läßt auf einen Bromverbrauch von etwa einem Mol. schließen. *Jodlösung* wird langsamer, aber sehr deutlich entfärbt.

Das Verhalten beim Erhitzen ist im theoretischen Teil schon erwähnt worden. Die unter Luftabschluß bereitete Schmelze ist gelblich, die andere farblos.

Verhalten gegen Sauerstoff: Saugt man durch die Lösung der Substanz in Chloroform einen Luftstrom, sorgt zunächst für Ersatz des Verdunstenden und saugt schließlich nach 2—3 Stunden das Lösungsmittel ganz fort, so läßt sich aus dem zurückbleibenden dicken Öl mittels Alkohol das charakteristische schwer lösliche Ausgangsprodukt nicht mehr abscheiden. Auch ist dann die Fähigkeit zur Reaktion mit Jod verschwunden. Als man einmal das *Diphenyl-cyclohexyl-methyl-kalium* statt mit *Tetramethyl-äthylenbromid* durch Einleitung von Sauerstoff entfärbte, hatte sich reichlich ein dem beschriebenen farblosen Körper äußerlich sehr ähnliches Produkt abgeschieden, das Analysenzahlen gab, die fast auf das entsprechende *Peroxyd* stimmten:

0,1198 g Subst.: 0,3802 g CO_2, 0,0901 g H_2O.

$C_{38}H_{42}O_2$	Ber. C 85,99	H 7,98
	Gef. „ 86,58	„ 8,42.

Die Spaltung durch Kalium-Natrium-legierung verläuft in ätherischer Suspension recht schnell und ist zu Ende, wenn die schwer lösliche weiße

Digitized by Google

Substanz völlig verschwunden ist. Die Kaliumverbindung gleicht in der Farbe dem *Diphenyl-cyclohexyl methyl kalium*, doch krystallisiert sie meist gar nicht oder nur unvollständig aus. Umsatz mit Alkohol führt zu einem harzigen Produkt, das auch nach dem Animpfen mit dem erwarteten *Diphenyl-cyclohexylmethan* nicht zum Erstarren zu bringen war. Trotzdem kann es zum größten Teil aus diesem Kohlenwasserstoff bestanden haben, denn dessen Krystallisationsfreudigkeit scheint, nach einer Beobachtung von Schmidlin[1]) zu urteilen, schon durch geringe Beimengungen stark beeinträchtigt zu werden.

Mit *Kohlendioxyd* erhält man in recht guter Ausbeute eine *Carbonsäure*, die aber noch unscharf und etwa 20° zu niedrig schmilzt. Durch fortgesetztes Umkrystallisieren aus Eisessig brachte man den Schmelzpunkt schließlich bis auf etwa 195°. Eine geringe Beimengung der reinen *Diphenylcyclohexyl-essigsäure* drückte den Schmelzpunkt deutlich hinauf. Doch stimmt der Silbergehalt der aus den fraglichen Säureproben bereiteten Silbersalze nur recht mäßig (28,3 und 25,69 Proc. Ag anstatt 26,89).

[1,2,3-Triphenyl-isopropyl]-methyl-äther (XIII).

Man kocht die heiße konzentrierte Lösung von *Dibenzyl-methyl-carbinol* in 4 Proc. (nicht mehr!) Schwefelsäure enthaltendem Methylalkohol unter Rückfluß. Nach je etwa 30 Minuten, später nach längeren Zwischenräumen, kühlt man ab, läßt den gebildeten Äther unter Kratzen auskrystallisieren und saugt ihn ab. Dies wird so lange fortgesetzt, bis der Schmelzpunkt des abgeschiedenen Produkts unscharf wird und unter 90° sinkt. Man bekommt etwa 40 Proc. der Theorie an Rohäther, der nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol in glänzenden weißen Nadeln vom Schmelzp. 105—106° gewonnen wird.

0,1157 g Subst.: 0,3719 g CO_2, 0,0778 g H_2O.

$C_{22}H_{22}O$	Ber. C 87,37	H 7,34
	Gef. „ 87,69	„ 7,52.

Das *1,2,3-Triphenyl-isopropyl-kalium* darf nicht lange mit Äther in Berührung bleiben, da es davon langsam zersetzt wird. Man verwendet daher zur Ätherspaltung *Kalium-Natriumlegierung* und eine etwa 10-proc. absolut-ätherische Lösung des Methyläthers. Die Spaltung setzt sofort ein und schreitet rasch vorwärts. Die Kaliumverbindung ist braunviolett und in Äther schwer löslich. Nach längstens $1^1/_2$—2 Tagen muß aufgearbeitet werden. Die mittels Kohlendioxyd entstehende *α-β-β'-Triphenyl-isobuttersäure* (XIII, R = COOH) scheidet sich beim Ansäuern

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

ihrer alkalischen Lösung ölig ab, wird aber bald fest. Sie läßt sich aus einem Gemisch von Benzin und Benzol oder aus verdünntem Alkohol umlösen und bildet dann undeutliche kleine Krystalle vom Schmelzp. 125—126°.

0,1008 g Subst.: 0,3085 g CO_2, 0,0592 g H_2O.

$C_{22}H_{20}O_2$	Ber. C 83,51	H 6,37
	Gef. „ 83,50	„ 6,57.

Silbersalz: 0,1869 g Subst.: 0,0360 g Ag.

Ber. Ag 26,37 Gef. Ag 26,30.

1,1,2,2-Tetrabenzyl-1,2-diphenyl-äthan (VIII).

Bei der Darstellung dieser Substanz kann man sich wieder die Darstellung des *2,2,3,3-Tetraphenyl-butans* als Vorbild nehmen. Das beim Verdunsten der zuletzt erhaltenen ätherischen Lösung zurückbleibende ölige Produkt erstarrt beim Verreiben mit Alkohol. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform und absolutem Alkohol lag der Schmelzpunkt ziemlich scharf bei 126—127°. Von weiterer Reinigung wurde abgesehen, da nur wenig Material zur Verfügung stand. In Lösungen lassen sich keinerlei Anzeichen eines Zerfalls beobachten, beim Einkochen der benzolischen Lösung kommt die Substanz unverändert wieder heraus.

0,1246 g Subst.: 0,4233 g CO_2, 0,0805 g H_2O. — 0,2538 g Subst. in 11,2 g gefrierendem Benzol (K = 5100), Δ = 0,231°.

$C_{42}H_{38}$	Ber. C 92,94	H 7,06	M 542
	Gef. „ 92,68	„ 7,23	„ 500.

[*2-Phenyl-isopropyl*]-*methyl-äther* (XIV, R = OCH_3).

Das nach Klages[1]) gewonnene *2-Phenyl-isopropyl-chlorid* wird im fünffachen der Theorie an kaltem Methylalkohol gelöst und über Nacht stehen gelassen. Dann wird nach dem Eingießen in verdünnte Sodalösung durch Ausäthern usw. aufgearbeitet und im Vakuum rektifiziert. Der völlig konstante Siedepunkt liegt unter 13 mm bei 78°. Das wasserhelle angenehm nach *Campher* und *Pfefferminz* riechende Öl ist völlig halogenfrei und gegen Kaliumpermanganat einige Minuten beständig.

[1]) B. 35, 2638 (1902).

Digitized by Google

Konstanten: $d_4^{15.1} = 0{,}9495$. — $d_4^{15.4} = 0{,}9492$. — $d_4^{20} = 0{,}945$. — $n_\alpha = 1{,}49620$, $n_D = 1{,}50020$, $n_\beta = 1{,}51018$, $n_\gamma = 1{,}51888$ bei 15,4°. — $n_\alpha^{20} = 1{,}4941$, $n_D^{20} = 1{,}4981$.

Daraus ergibt sich: $E\Sigma = +0{,}06 + 0{,}07 + 11\,\% + 12\,\%$
Cumol[1]) zum Vergleich: „ $= +0{,}21 + 0{,}19 + 12\,\% + 14\,\%$.

0,1100 g Subst.: 0,3217 g CO_2, 0,0948 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O$	Ber. C 79,95	H 9,40
	Gef. „ 79,78	„ 9,64.

Das *2-Phenyl-isopropyl-kalium(2)*, eine tiefrote, in Äther leicht lösliche Substanz, entsteht aus dem vorigen Äther ziemlich rasch bei der Spaltung mit *Kalium-Natrium*. *Kohlendioxyd* führt mit vorzüglicher Ausbeute in *α-Phenylisobuttersäure* über, die nach dem Umkrystallisieren aus gekühltem Petroläther richtig bei 77—78° schmilzt, und deren Silbersalz den richtigen Silbergehalt aufweist.

0,2010 g Subst.: 0,0794 g Ag.

$C_{10}H_{11}O_2Ag$ Ber. Ag 39,81 Gef. Ag 39,50.

Diese auch in allen ihren Vorstadien recht glatt verlaufende Bildungsweise dieser Säure eignet sich u. E. am besten zu ihrer praktischen Darstellung.

Der Kommission der van't Hoff-Stiftung sagen wir für die erneute Überlassung von Mitteln aus dem von ihr verwalteten Fonds, die teilweise noch bei der Ausführung vorliegender Arbeit Verwendung finden konnten, unseren besten Dank.

[1]) A. **419**, 106 (1919).

Digitized by Google

Über die Verbindungen der Alkylmagnesiumhalogenide mit Carbonylkörpern und über die reduzierende Wirkung des Grignard-Reagens (II);

von *K. Hess* und *Werner Wustrow.*

[Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingelaufen am 28. März 1924.)

Eine koordinationstheoretische Formulierung der Verbindungen von Alkylmagnesiumhalogeniden mit Carbonylkörpern haben Hess und Rheinboldt[1]) durch den Befund begründet, daß z. B. das Anlagerungsprodukt von Äthylmagnesiumbromid an Benzaldehyd beim Erwärmen Äthylen abgibt und dann durch Wasser zu 75 Proc. zu Benzylalkohol zerlegt wird, während es, unmittelbar mit Wasser zersetzt, ausschließlich Phenyläthylcarbinol liefert. Zu diesem Verhalten paßte nicht mehr die ältere Auffassung, nach der Anlagerung von Alkylmagnesiumhalogeniden an Carbonylgruppen unter Aufrichtung dieser Gruppen erfolgt.

Eine gleichlaufende Auffassung war fast gleichzeitig von Meisenheimer und Casper[2]) für die Alkylmagnesiumhalogenide näher begründet worden, wobei diese Forscher die Koordinationszahl 4 für das Magnesium annehmen. Ebenso hat Paul Pfeiffer in seiner Monographie[3]) in einer überzeugenden Vergleichsreihe Ätherate von Magnesiumsalzen als Anlagerungsverbindungen mit dem Magnesium als Zentralatom formuliert.

Nachdem die seit langem beobachtete Reduktionswirkung von Alkylmagnesiumhalogeniden auf Ketogruppen jetzt einer allgemeinen Betrachtungsweise zugänglich geworden ist[4]),

[1]) Hess u. Rheinboldt, B. 54, 2043 (1921).

[2]) Meisenheimer u. Casper, B. 54, 1655 (1921); diese Abhandlung erschien, während die von Hess u. Rheinboldt im Druck war. Vgl. auch Hepworth, Nature 109, 251 (1922).

[3]) Organische Molekülverbindungen. Stuttgart 1922, S. 42 u. 43.

[4]) Vgl. die weiteren Beobachtungen von Leroide, A. ch. 16, 354 (1921); Skraup u. Moser, B. 55, 1080 (1922); hier handelt es sich offenbar um einen Reduktionstypus anderer Art. Wieland u. Kögl, B. 55, 1799 (1922); Krestinsky, B. 55, 2759, 2770 (1922); K. A. Hofmann u. Leschewski, B. 56, 125 (1923); Bredt-Savelsberg, J. pr. 107, 79 (1924).

Digitized by Google

haben wir zur Ergänzung unserer kleinen Studie noch einige Beispiele herangezogen. Wir brachten Crotonaldehyd und Zimtaldehyd mit primärem Isobutylmagnesiumhalogenid zur Reaktion und beobachteten deren Reduktion zu dem bisher seltenen[1]) Crotonalkohol und zu Zimtalkohol in Ausbeuten von etwa 35 bzw. 40—50 Proc. Die Reaktion gestattet also ungesättigte Aldehyde in ungesättigte Alkohole umzuwandeln; wenn dies auch nicht glatt erfolgt, so mag die Reaktion für diesen Zweck doch gelegentlich von Vorteil sein. Für die Zimtalkoholbildung haben wir die Reaktion eingehend geprüft.

Für das zunächst entstehende, nur bei tiefer Temperatur beständige Anlagerungsprodukt von Zimtaldehyd und Isobutylmagnesiumhalogenid zeigte die Analyse Bildung aus 1 Mol Aldehyd und 1 Mol Grignardkomponente; Äther ist in dieser Verbindung nicht enthalten, auch wenn alle Operationen bis zur Analyse bei -8^0 bis -10^0 ausgeführt werden. Wird die Verbindung unmittelbar nach ihrer Bildung in Äther mit Wasser zerlegt, so liefert sie in guter Ausbeute Isobutylcinnamylcarbinol. Die isolierte Anlagerungsverbindung, die zumal im frischen Zustande auffallend gelb gefärbt ist, gibt schon beim Erwärmen auf Raumtemperatur leichter beim Erwärmen in siedendem Äther Isobutylen ab, das als Dibromid durch Analyse nachgewiesen wurde. Die zurückbleibende, bei 60^0 getrocknete Magnesiumverbindung hat die Zusammensetzung C_9H_9OMgBr, auch sie enthält keinen Äther. Die Verbindung liefert nach dem Zerlegen mit Wasser Zimtalkohol.

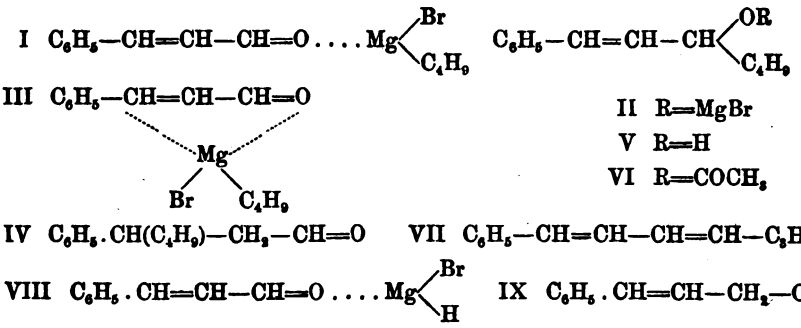
Dieses Verhalten — zumal die Spaltung der trocknen bei -10^0 beständigen Anlagerungsverbindung beim Erwärmen auf $+18$ bis 20^0 — beweist hier besonders überzeugend den koordinativen Bindungscharakter der Aldehydkomponente mit dem Magnesium.

Erst auf Zusatz von Wasser erfolgt für I die Aufrichtung der CO-Gruppe.

---

[1]) A. Lieben u. S. Zeisel, M. 1, 823, 828, 830, 843 (1880); E. Charon, A. ch. [7] 17, 217, 223 (1899); vgl. auch Curtius u. Franzen, Heidelberger Akad. 1912; C. 1912, II, 722; L. P. Kyriakides, Am. Soc. 36, 983, 986 (1914); C. 1914, II, 122; H. Hibbert, Am. Soc. 37, 36, 1761 (1915); C. 1915, II, 689; J. Ostromysslenski, C. 1916, I, 832; J. Baudrenghien, Bull. Soc. Chim. Belgique 31, 160 (1922); C. 1923, I, 191.

Digitized by Google



Will mar mit Meisenheimer und Casper für das Magnesium die Koordinationszahl 4 annehmen, so müßte man unter Berücksichtigung der Arbeiten von Kohler[1]) wie III formulieren. Einen für diese Annahme nach der Zerlegung mit Wasser zu erwartenden substituierten Hydrozimtaldehyd IV haben wir nicht beobachtet, sondern nur die Bildung von V. Es liegt also kein Grund vor, unsere Verbindung in Übereinstimmung mit unserer früheren Ausführung für eine entsprechende Benzaldehydverbindung[2]) anders als I zu formulieren.[3])

Die Auffassung I für das Anlagerungsprodukt läßt sich durch Ausschluß von II weiter stützen: eine Verbindung II erhält man durch Einwirkung von z. B. Äthylmagnesiumbromid auf das Styrylisobutylcarbinol, das normale Umsetzungsprodukt des Zimtaldehydes mit Isobutylmagnesiumbromid. Dieses Alkoholat ist isomer mit I, es spaltet beim Erwärmen kein Butylen ab, es gibt mit Wasser den sekundären Alkohol (V) zurück bzw. sein Anhydrisierungsprodukt, das 1-Phenyl-5-methylhexadien-1,3 (VII). Weiter unterscheiden sich die isomeren Salze durch ihr Verhalten Acetylchlorid gegenüber: Die Verbindung I gibt in 40-proc. Rückbildung Zimtaldehyd, die Verbindung II liefert *keinen* Zimtaldehyd, sondern den Essigester VI des sekundären Carbinols bzw. VII.

---

[1]) Am. 31, 642 (1904); C. 1904, II, 444; vgl. besonders auch S. 447. Am. 38, 511 (1907); C. 1908, I, 225, besonders S. 226 oben.

[2]) Hess u. Rheinboldt, B. 54, 2047 ff. (1921).

[3]) Offenbar sind den Grignardverbindungen Typen mit verschiedener K. Z. für das Magnesium unterstellt. Vgl. z. B. auch W. Tschelinzew, C. 1914, I 622, 627; G. Spacu, C. 1922, I, 818; 1922, III, 1045, 1046.

Digitized by Google

Für die Formulierung der nach dem Austreiben des Butylens aus I erhaltenen Magnesiumverbindung VIII kommt eine analog zu I in Betracht, wie sie auch von Hess und Rheinboldt[1]) für die Benzaldehydverbindung gegeben worden ist. Die Acetylchloridspaltung könnte auch für diese Magnesiumverbindung entscheiden lassen, ob es sich hier um eine Anlagerungsverbindung von Halogenmagnesiumwasserstoff an Zimtaldehyd handelt oder bereits um das Magnesiumalkoholat des Zimtalkohols. Es zeigte sich, daß für derartige Umsetzungen die Bromverbindungen ungünstig sind, indem die erhaltenen Reaktionsprodukte leicht bromhaltig werden.[2]) Wir haben das Isobutylmagnesiumbromid durch das Chlorid ersetzt und dann den halogenfreien Ester erhalten. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das fragliche butylenfreie Reaktionsprodukt entsteht Zimtalkoholacetat, das durch Umsetzung zu dem schön krystallisierten p-Nitrobenzoesäureester des Zimtalkohols identifiziert wurde; *Zimtaldehyd wird nicht zurückgebildet.* Wir müssen folgern, daß in dem butylenfreien Spaltungsprodukt bereits das Magnesiumalkoholat des Zimtalkohols vorliegt. Für die Bildung dieses Alkoholates kann die Annahme bestehen bleiben, daß bei der Butylenentbindung aus der Koordinationsverbindung I die entsprechende Koordinationsverbindung VIII vorangeht.[3])

Aus unseren Versuchen folgt eine erhöhte Labilität der CO-Gruppe durch Koordinationsbindung mit dem Metallalkylkomplex. Die unbeständige Gruppe C=O ... Mg findet Ausgleich einerseits bei Temperaturerhöhung und Abwesenheit von Wasser in einer Neuverteilung der H-Atome, andererseits,

[1]) Herr Prof. Salkind macht uns freundlicherweise darauf aufmerksam, daß die Annahme von einer intermediären Bildung von HMgX bei der Reduktionswirkung in Grignardprozessen gelegentlich auch von russischen Fachgenossen erörtert worden ist. Wie wir feststellen, sind diese Arbeiten auch im Chem. Centralbl. referiert, indessen ist diese Betrachtungsweise der russischen Kollegen aus den Referatenregistern nicht ersichtlich; wir holen den Hinweis hier gerne nach. Die Auffassung der russischen Kollegen ist bereits durch unsere erste Mitteilung überholt. V. Egorowa, Ж 41, 1454 (1909); C. 1910, I, 1003; Ж 46, 1319 (1914); C. 1915, I, 1055; E. Wenus, Ж 46, 1332 (1914); C. 1915, I, 1055. Vgl. auch neuerdings W. Koertinsky, B. 55, 2757ff. (1922).

[2]) Vgl. hier auch die Erfahrungen von Houben, B. 39, 1737 (1906).

[3]) Die unten erwähnte Halochromie wird erlauben, dieser Frage nachzugehen; vgl. S. 260.

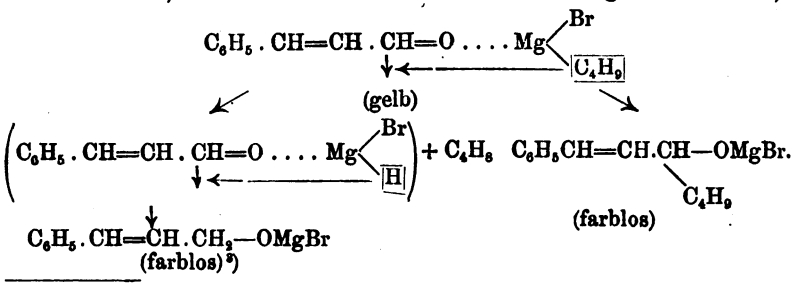
Digitized by Google

vornehmlich auf Zusatz von Wasser, in einer Radikalverschiebung vom Magnesium an den Carbonylkohlenstoff. Unsere Anlagerungsverbindung rückt in enge Beziehung zu Metallsalzverbindungen aus Carbonylkörpern und Neutralsalzen, in denen bekanntlich infolge erhöhter Beanspruchung des Carbonylsauerstoffs durch die Metallsalzkomponente erhöhte Reaktionsfähigkeit bzw. Halochromie auftritt. Pfeiffer gibt einer derartigen verschobenen Valenzbeanspruchung durch die Formel

$$C{=}O \ldots . MeX$$
$$\downarrow$$

Ausdruck. Diese für unseren Vorgang zu übernehmen, ist nach der Sachlage gegeben. Die enge Beziehung unserer Anlagerungsverbindung zu den halochromen Doppelsalzen der Ketone usw. mit Neutralzalzen, wird weiter durch die auffallende kanariengelbe Farbe der Additionsverbindung begründet, die man besonders schön unmittelbar beim Zusammengeben von Zimtaldehyd mit dem Grignardreagens beobachten kann.[1])

Die Sachlage wird gut durch die folgende Formulierung wiedergegeben, wobei man vor der Bildung des Butylens bzw. der Radikalwanderung von Magnesium zum Carbonylkohlenstoff gewiß eine vorübergehende Existenz des Butylradikals annehmen kann, wie dies bereits für andere Fälle geschehen ist[2]):



[1]) Wahrscheinlich sind die oft bei Einwirkung von Grignardlösungen auf Carbonylkörper verschiedener Art zu beobachtenden Farberscheinungen auf die Bildung halochromer Doppelsalze unseres Typus zurückzuführen.

[2]) E. Späth [M. 34, 1967 (1913)] nimmt für die Bildung von Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung von RMgX auf RX die intermediäre Bildung von freien Alkylen an. Vgl. hierzu auch H. Schlubach u. Goes, B. 55, 2897 ff. (1922).

[3]) Das aus reinem Zimtalkohol hergestellte [MgBr]-Alkoholat ist ein weißes Pulver, das nach der Butylenentbindung aus I erhaltene Präparat ist bräunlichgelb; es wird einer besonderen Prüfung bedürfen, zu entscheiden, ob dem fraglichen Umsetzungsprodukt Eigenfarbe zukommt oder nicht. Wir kommen gelegentlich hierauf zurück.

Digitized by Google

Der Zerfall derartiger Anlagerungsprodukte in ungesättigten Kohlenwasserstoff und Zimtalkoholat ist danach eines der oft beobachteten Beispiele einer Wasserstoffdismutation zu Hydrierungs- und Dehydrierungsprodukt.[1]) Der Formulierung I werden vermutlich viele Additionsverbindungen aus Carbonylkörpern und Organomagnesiumverbindungen folgen. Wie aus dem Versuchsteil hervorgeht, erfolgt die Radikalwanderung vom Magnesium fort für verschiedene Radikale mit verschiedener Geschwindigkeit. Es ist zu erwarten, daß sich durch eine vergleichende, quantitative Untersuchung Gesetzmäßigkeiten werden festlegen lassen, ähnlich wie sie von verschiedenen Seiten an andersartigen Beispielen in den letzten Jahren angestrebt worden sind.

Versuche mit Crotonaldehyd.

Wie in der Dissertation Wustrow, Berlin 1924, ausführlicher, im Nachstehendem kurz beschrieben ist, wurde reiner Crotonaldehyd mit Äthyl-, sekundärem n-Butyl-, primärem iso-Butyl- und Cyclohexylmagnesiumhalogenid unter verschiedenen Bedingungen umgesetzt.

Grignardlösung aus	Crotonaldehyd	Versuchstemperatur	Gasentwicklung	Ausbeuten: Crotonalkohol	Ausbeuten: Methylhepten-2-ol-4	Kolbenrückstand
1. 3,5 g Mg-Späne, 22 g sek. n-Butylbromid	10,0 g	0°	—	—	9,0 g (rein)	—
2. „	„	Raumtemperatur während 24 Stunden	langsame Butylenentwicklung	1,1 g (unrein) Siedep$_{260}$ 118 bis 122°	2,8 g (roh)	1,6 g
3. „	„	Nach Abdestillieren des Äthers 1 Stunde auf 119° erhitzt	etwa 1,1 l Butylen aufgefangen	0,6 g (unrein) Siedep$_{15}$ 36 bis 39°	—	höher siedende Anteile, u. a. Dicrotyläther

[1]) Wieland, A. **381**, 202 (1911); **392**, 129 (1912); B. **55**, 1816 (1922) und zahlreiche andere Beispiele.

Digitized by Google

Äthylmagnesiumbromid lieferte nur das bereits von Reif[1]) so gewonnene Hexen-2 ol-4; Reduktionswirkung unter Äthylenentbindung erfolgte hier unter keinen Bedingungen.

Sek. n-Butylmagnesiumbromid gab neben wenig *Crotonalkohol* im wesentlichen *5-Methylhepten 2-ol-4*:

5-Methyl-hepten-2-ol-4.

Dieser Alkohol, isomer zu dem von Reif[2]) bereits dargestellten 6-Methyl-hepten-2-ol-4 ist ein farbloses, leicht bewegliches, fade riechendes Öl vom Sdp.$_{18}$ 69—70°.

0,1012 g Subst.: 0,2778 g CO_2, 0,1114 g H_2O.

$C_8H_{16}O$ (128,13)	Ber. C 74,98	H 12,59
	Gef. „ 74,87	„ 12,32.

d_4^{20}	n_x^{20}	$C_8H_{16}O'\overline{\overline{\vert}}_1$		E
		M_x gef.	M_x ber.	
0,8473	α 1,43911	39,79	39,99	− 0,20
—	D 1,44113	39,95	40,20	− 0,25
—	β 1,44917	40,58	40,70	− 0,12
—	γ 1,45446	40,99	41,12	− 0,13
—	—	$M_\beta - M_\alpha$ 0,79	0,71	+ 0,08
—	—	$M_\gamma - M_\alpha$ 1,20	1,13	+ 0,07

Crotonalkohol.

Das Präparat von Versuch 2 war nicht rein. Es wurde in Form des gut krystallisierenden α-Naphthylurethans zur Analyse gebracht. 0,7 g des Präparates (über BaO destilliert) wurden mit 1,9 g Naphthylisocyanat zusammengegeben. Das sich bald unter Erwärmung bildende Reaktionsprodukt wurde in siedendem Ligroin aufgenommen. Beim Abkühlen erschienen 0,6 g des reinen Urethans in langen Nadeln. Schmelzp. 89°.

0,0712 g Subst.: 0,1942 g CO_2, 0,0424 g H_2O. — 0,0938 g Subst.: 4,8 ccm N (22°, 771 mm, über 50-proc. KOH abgelesen).

$C_{15}H_{15}NO_2$ (241,13)	Ber. C 74,66	H 6,26	N 5,85
	Gef. „ 74,39	„ 6,61	„ 6,00.

[1]) B. **39**, 1603 (1906).

[2]) B. **41**, 2743 (1908); dieser Autor beobachtete keine Reduktionswirkung.

Digitized by Google

Dicrotyläther.

Der Versuch 3 ergab neben der geringen Menge Crotonalkohol ein durch wiederholtes Destillieren scheinbar einheitliches Öl; Siedep. 59—60°, 14 mm, Ausbeute 1,1 g. Die Analyse deutet auf Dicrotyläther[1]) hin, die Menge reichte aber nicht aus, durch refraktometrische Untersuchung dies näher festzulegen.

0,0557 g Subst.: 0,1463 g CO_2, 0,0525 g H_2O. — 0,0399 g Subst.: 0,1115 g CO_2, 0,0409 g H_2O.

Für Dicrotyläther:	Ber. C 76,13	H 11,18
	Gef. „ 76,00, 76,22	„ 11,87, 11,47.

Bessere Ausbeuten an Crotonalkohol erhielten wir durch Einwirkung von *primärem iso-Butylmagnesiumbromid.* Während hier bei Zimmertemperatur nur geringe Mengen an Crotonalkohol isoliert werden, steigert sich die Ausbeute daran beim Erhitzen der ätherischen Lösung nicht unwesentlich. Die besten Ausbeuten erhielten wir durch Verwendung von Phenetol an Stelle des Äthers:

Versuche in Äther, Petroläther, Benzol und Phenetol.

Die Schwierigkeit einer Trennung des leichtflüchtigen Crotonalkohols[2]) von den niedrigsiedenden Lösungsmitteln (Äther, Petroläther) wurde dadurch umgangen, daß diese nach der Reaktion zunächst im Vakuum möglichst weitgehend abdestilliert wurden und daß dann das nach dem Zerlegen des Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Öl möglichst ätherfrei abgehoben und über Baryumoxyd destilliert wurde. Auch hierbei lassen sich Verluste nicht ganz vermeiden, so daß die angegebenen Ausbeuten an Crotonalkohol wie auch oben Mindestausbeuten sind.

Beim Arbeiten mit Phenetol hat sich Zusatz von Petroläther als günstig erwiesen. Der Siedepunkt des Phenetols gestattet es, den gebildeten Crotonalkohol aus der Reaktionslösung nach dem in üblicher Weise erfolgten Zerlegen des Ansatzes abzudestillieren. Bei diesen Versuchen wurde das gleichzeitig entstehende 6-Methylhepten-2-ol-4[3]) aus der rück-

[1]) Charon, A. ch. [7] 17, 258 (1899).

[2]) Vgl. Charon, A. ch. [7] 17, 258 (1899).

[3]) Vgl. Reif, B. 41, 2743 (1908); v. Auwers u. Westermann, B. 54, 2996 (1921).

Digitized by Google

	Grignardlösung aus[1])	Lösungsmittel	Crotonaldehyd	Versuchstemperatur	Gasentwicklung	Ausbeuten: Crotonalkohol	Ausbeuten: 6-Methylhepten-2-ol-4	Ausbeuten: Kolbenrückstand
1.	3,4 g Mg-Späne, 22 g Isobutylbromid	50 ccm Äther	10,0 g	Raumtemperatur während 1½ Std.	langsam	0,6 g Naphthylurethan	3,4 g (roh)	2,1 g
2.	„	„	„	1 Stunde Äther lebhaft siedend	reichlich	2,0 g (roh)	2,7 g (roh)	2,8 g
3.	3,4 g Mg-Pulver, 29 g Isobutyljodid, 1,2 g Dimethylanilin	50 ccm Benzol	„	1½ Stunde lebhaft siedend	lebhaft	1,0 g Siedepunkt 115 bis 118°, 752 mm	0,5 g (rein)	6,0 g
4.	„	„	„	4 Stunden 52°	„	keine Ausbeute	1,3 g (roh)	7,0 g
5.	3,5 g Mg-Pulver, 22 g Isobutylbromid, 1,2 g Dimethylanilin, 1 ccm Äther	„	„	Raumtemperatur während 1 Std., dann Benzol bei 40° abgedunstet	langsam	2,8 g, Siedepunkt 115 bis 119°, 755 mm	1,7 g (rein)	4,7 g
6.	„	50 ccm Petroläther (Siedepunkt 30–50°)	„	2 Stunden Petroläther langsam siedend	lebhaft	1,6 g, Siedepunkt 117 bis 119°, 765 mm	4,0 g (rein)	4,0 g
7.	3,5 g Mg-Pulver, 17,8 g Phenetol, 22 g Isobutylbromid, 1 Körnchen Jod	40 ccm Petroläther	„	1 Stunde Petroläther lebhaft siedend	reichlich, Isobutylen bei −80° aufgefangen	3,5 g (rein), Siedep. 116 bis 118°, 765 mm	—	—
8.	10,5 g Mg-Pulver, 85 g Phenetol, 60 g Isobutylbromid, 1 Körnchen Jod	140 ccm Petroläther	30,0 g	12 Stunden Raumtemperatur dann 2 Std. 40°	„	5,3 g (rein), Siedep. 115 bis 118°, 762 mm	—	—

[1]) Vgl. Tschelinzeff, B. 37, 4534 (1904); Hess u. Rheinboldt, B. 54, 2052 (1921); bei der Herstellung der „individuellen Magnesiumalkylverbindung“ haben wir die Reaktion meist erst nach Zusatz einiger Tropfen Äther in Gang gebracht.

Digitized by Google

ständigen Phenetollösung nicht herausgearbeitet. Das Isobutylen wurde hier während der Reaktion durch Kondensation festgehalten und zur Identifizierung ins Dibromid verwandelt.

Crotonalkohol.[1])

Vor der Analyse wurde die Substanz mehrmals über BaO destilliert. Auf diese Weise haben wir den bisher seltenen Alkohol rein erhalten. Siedep. 118° bei 764 mm.

0,0730 g Subst.: 0,1772 g CO_2, 0,0738 g H_2O.

C_4H_8O	Ber. C 66,62	H 11,19
	Gef. „ 66,20	„ 11,31.

d_4^{20}[2])	n_x^{20}	C_4H_8O' (72,1)		E
		M_x gef.	M_x ber.	
0,8539	α 1,41898	21,32	21,60	− 0,28
—	D 1,42403	21,55	21,73	− 0,18
—	β 1,43156	21,88	22,03	− 0,15
—	γ 1,43705	22,12	22,27	− 0,15
—	—	$M_\beta - M_\alpha$ 0,56	0,43	+ 0,13
—	—	$M_\gamma - M_\alpha$ 0,80	0,67	+ 0,13

Das Präparat wurde weiter durch das α-Naphthylurethan identifiziert (vgl. S. 262).

Isobutylenbromid. Das in Versuch 7 (Tab. S. 264) bei −80° kondensierte Gas wurde in Brom unter Eiskühlung gebracht und aus zwei Versuchen dieser Art 8—9 g analysenreines Isobutylenbromid erhalten. Siedep. 47—49°, 12 mm. Identifizierung durch Brombestimmung: 0,1733 g Subst.: 0,3006 g AgBr. Ber. 73,40, gef. 73,81. Aus Versuch 8 wurden etwa 6 g Bromid erhalten.

Die Einwirkung von *Cyclohexylmagnesiumchlorid* auf Crotonaldehyd führte nur zu *Propenyl-cyclohexylcarbinol.*

Eine Grignardlösung aus 3,6 g Mg-Späne, 17,0 g Cyclohexylchlorid, 50 ccm Äther und geringer Menge Jod in der Wärme bereitet, wurden in der üblichen Weise mit 10 g Crotonaldehyd zusammengebracht. Nach 24stündigem Stehen des Ansatzes bei Raumtemperatur wurden 10,1 g analysenreines Re-

[1]) Vgl. Lieben u. Zeisel, a. a. O.; Charon a. a. O. Refraktometrische Daten fehlen.

[2]) d_4^0 = 0,8725. Charon gibt an d^0 = 0,8726 a. a. O. S. 223.

Digitized by Google

aktionsprodukt erhalten, während etwa 2 g im Kolben zurückblieben. Das Carbinol ist ein farbloses, würzig riechendes Öl vom Siedep. 98—100° bei 13 mm.

0,1384 g Subst.: 0,3966 g CO_2, 0,1462 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O$ (154,14) Ber. C 77,85 H 11,77
Gef. „ 78,15 „ 11,81.

$d_4^{14,5}$	n_x^{16}	$C_{10}H_{18}O'\overline{\overline{=}}_1$		E
		M_x gef.	M_x ber.	
0,9225	α 1,47623	47,19	47,00	+ 0,19
—	D 1,47987	47,51	47,24	+ 0,27
—	β 1,48635	48,05	47,81	+ 0,24
—	γ 1,49245	48,57	48,29	+ 0,28
—	—	$M_\beta - M_\alpha$ 0,86	0,81	+ 0,05
—	—	$M_\gamma - M_\alpha$ 1,38	1,29	+ 0,09

Versuche mit Zimtaldehyd.

Wir isolierten das bei der Einwirkung von *Äthylmagnesiumbromid* auf Zimtaldehyd entstehende Anlagerungsprodukt: zu einer vorsichtig[1]) hergestellten Lösung aus 3,6 g Mg-Späne, 14,7 g Bromäthyl in 20 ccm Äther, die nach der Reaktion von ein wenig Magnesiumschlamm abgegossen war, wurde bei — 15° die Lösung von 14 g reinem Zimtaldehyd in 20 ccm Äther gegeben. Auffallend ist die eigelbe Farbe des sofort entstehenden Reaktionsproduktes. Nach 16stündigem Stehen bei + 4° hatte sich die Lösung entmischt. Von der Bodenschicht wurde abgegossen, mit gekühltem Äther und zuletzt mit Petroläther (— 15°) zu Pulver verrieben. Das gelblichgrüne Pulver wurde 1 Stunde bei 15 mm über Phosphorpentoxyd und Paraffin getrocknet. Bis zur Gewichtskonstanz nahm dann die Substanz noch 5,5 Proc. ab.

0,2174 g Subst.: 0,0322 g MgO. — 0,3904 g Subst.: 0,0573 g MgO. — 0,3473 g Subst.: 0,0514 g MgO. — 0,1883 g Subst.: 0,1327 g AgBr. — 0,1613 g Subst.: 0,1133 g AgBr.

$C_6H_5CH{:}CH.CHO..MgBrC_2H_5$ Ber. Mg 9,16 Br 30,12
desgl. +1 Mol Äther „ „ 7,17 „ 23,55
Gef. „ 8,93 8,85 8,93 „ 29,99 29,89.

[1]) Die von Jolibois, C. r. 155, 213 (1912) beschriebenen, für die Grignardtechnik so wichtigen Beobachtungen bestätigen sich immer wieder; vgl. J. Leroide, A. ch. [9] 16, 359 (1921).

Digitized by Google

4 g des Anlagerungsproduktes wurden wie üblich zerlegt und dabei 1,5 g analysenreines, bereits von Klages[1]) dargestelltes Äthylcinnamylcarbinol erhalten. Siedep. 139—140°, 13 mm. Folgende Konstanten fehlen bisher.

d_4^{18}	$n_x^{18,5}$	$C_{11}H_{14}O'$ (162,11)		E
		M_x gef.	M_x ber.	
1,0057	α 1,55782	52,00	50,10	+ 1,90
—	D 1,56341	52,43	50,95	+ 1,98
—	β 1,58354	53,96	51,25	+ 2,71
—	γ 1,59735	55,00	51,95	+ 3,05
—	—	$M_\beta - M_\alpha$ 1,96	1,15	+ 0,81
—	—	$M_\gamma - M_\alpha$ 3,00	1,84	+ 1,16

Das obige Anlagerungsprodukt verliert bei Erhitzen über siedendem Methylalkohol 10,47 Proc., während sich für eine Äthylenabspaltung 10,55 Proc. berechnen. Während des Erwärmens verfärbt sich die Substanz bräunlich. Die rückständige Verbindung zeigt die Zusammensetzung für ein äthylenfreies Produkt.

0,2346 g Subst.: 0,0382 g MgO. — 0,1682 g Subst.: 0,1307 g AgBr.

Ber.	Mg 10,24	Br	33,68
Gef.	„ 9,82	„	33,07.

Bei der Zerlegung des rückständigen Produktes wurde nur Harz erhalten, so daß während der Äthylenabspaltung eine allseitige Veränderung der Substanz eingetreten ist. Wird aber unter milderen Bedingungen erwärmt, so spaltet sich kein Äthylen ab und es wird nach dem Aufarbeiten Äthylcinnamylcarbinol gewonnen.

Eine leichtere Zerlegung zeigt das Anlagerungsprodukt von *Isobutylmagnesiumbromid* an Zimtaldehyd. Wie oben wurde die Anlagerungsverbindung dargestellt aus 5,7 g Mg-Späne, 30,0 g Isobutylbromid in 100 ccm Äther und dazu 22,9 g Zimtaldehyd (Siedep.$_{12}$ 123—126° $d_4^{18} = 1{,}0538$) gegeben. (Reaktionstemperatur — 10°) Farberscheinung wie auf S. 266. Aus der ätherischen Lösung schieden wir das Anlagerungsprodukt durch Zusatz von wenig Petroläther als ölige Masse aus, die nunmehr wie oben durch Verreiben mit Äther–Petroläther

[1]) **Klages**, B. **39**, 2591 (1906).

Digitized by Google

pulvrig wurde. Alle Operationen, einschließlich Trocknen und Wägen, wurden bei -10^0 ausgeführt. Beim Trocknen erfolgte eine Gewichtsabnahme von nur 6,1 Proc., während der Verlust von 1 Molekül Äther 20,2 Proc. ausmachen würde. Ausbeute an trocknem Präperat etwa 25 g.

Präp. 1. 0,2075 g Subst.: 0,0274 g MgO. — 0,2845 g Subst.: 0,0374 g MgO. — 0,2802 g Subst.: 0,1828 g AgBr.

Präp. 2. 0,9975 g Subst.: 0,1325 g MgO. — 0,2121 g Subst.: 0,0286 g MgO. — 0,2645 g Subst.: 0,1747 g AgBr. — 0,2245 g Subst.: 0,1462 g AgBr.

$C_6H_5CH:CH.CH=O \ldots MgBrC_4H_9$ + 1 Mol Äther

	Ber.	Mg	6,62		Br	21,74
ätherfrei	„	„	8,29		„	27,23
Präp. 1	Gef.	„	7,97,	7,93	„	27,76
Präp. 2	„	„	8,01,	8,13	„	28,11, 27,70.

Das Anlagerungsprodukt, dessen Ätherfreiheit nach dem Vorangegangenen wohl einwandfrei bewiesen ist, wurde in der üblichen Weise mit eiskalter Ammoniumchloridlösung zerlegt und aus 5,0 g gewichtskonstantem Material 1,8 g analysenreines Isobutylcinnamylcarbinol erhalten (Siedep.$_{13}$ 156—158°), das durch den bei 50—60° schmelzenden Benzoesäureester indentifiziert wurde.

Da das *Isobutylcinnamylcarbinol* bisher noch nicht beschrieben worden ist, sei noch folgendes angegeben. Das aus 2,0 g Mg-Späne, 13 g Isobutylbromid und 50 ccm Äther in der üblichen Weise hergestellte Reagens wird bei 0° mit reinem Zimtaldehyd zusammengebracht und unmittelbar danach mit kalter Chlorammonlösung zerlegt. Ausbeute 7,0 g Isobutylcinnamylcarbinol vom Siedep.$_{15}$ 160—162°. Die Substanz krystallisiert bald zu einer weißen Krystallmasse, die sich aus Petroläther umkrystallisieren läßt (dünne Nadeln). Schmelzpunkt 37°.

0,1192 g Subst.: 0,3571 g CO_2, 0,0997 g H_2O.

$C_{13}H_{18}O$ (190,14)	Ber.	C 82,05	H 9,54
	Gef.	„ 81,70	„ 9,36.

Benzoesäureester des Isobutylcinnamylcarbinols. Hergestellt aus 1,0 g Substanz, 1,0 g Benzoylchlorid und 5 ccm Pyridin, umgelöst aus Petroläther oder Alkohol, Schmelzp. 59—60°, rechteckige Prismen.

0,1217 g Sbst.: 0,3640 g CO_2, 0,0824 g H_2O.

$C_{20}H_{22}O_2$ (294,18)	Ber.	C 81,59	H 7,53
	Gef.	„ 81,57	„ 7,60.

Digitized by Google

Das voranbeschriebene Anlagerungsprodukt aus Zimtaldehyd und Isobutylmagnesiumbromid wird bis zur Gewichtskonstanz über siedendem Methylalkohol im Vakuum erwärmt, auch hier entspricht die Gewichtsabnahme dem Verlust für 1 Mol Butylen. Berechnet 19,1 Proc., gefunden 20,5 Proc. Das zurückbleibende Präparat zeigt die Zusammensetzung eines butylenfreien Magnesiumsalzes.

Präp. 1. 0,2042 g Subst.: 0,0353 g MgO. — 0,1091 g Subst.: 0,1444 g AgBr. — 0,1856 g Subst.: 0,2473 g AgBr.

Präp. 2. 0,1130 g Subst.: 0,0197 g MgO. — 0,2510 g Subst.: 0,0423 g MgO. — 0,0917 g Subst.: 0,0711 g AgBr. — 0,1360 g Subst.: 0,1033 g AgBr.

$C_6H_5CH:CH.CH_2OMgBr$	Ber. Mg 10,24	Br 33,68	
	Präp. 1 Gef. „ 10,43	„ 31,94,	32,15
	Präp. 2 „ „ 10,51, 10,17	„ 33,0,	32,33.

Die so zerlegten Präparate geben ähnlich, wie das für das Äthylhomologe beschrieben ist, nur harzige Anteile.

Nimmt man aber die Zerlegung unter siedendem Äther vor, so liefert das Anlagerungsprodukt in befriedigender Ausbeute Zimtalkohol:

5,0 g der gewichtskonstanten Anlagerungsverbindung wurden in 30 ccm Äther aufgenommen und 4 Stunden auf einem Bade von 60° erhitzt. Dann wurde der Äther abdestilliert, zuletzt unter Nachleiten von Stickstoff im Vakuum bei einer Badtemperatur von 55°. Die zurückbleibende, gelbbräunliche Masse wird mit Petroläther zu Pulver verrieben und vor der Analyse kurze Zeit über siedendem Methylalkohol getrocknet.

0,3982 g Subst.: 0,0646 g MgO. — 0,2835 g Subst.: 0,0451 g MgO. — 0,1429 g Subst.: 0,1094 g AgBr. — 0,2385 g Subst.: 0,1850 g AgBr.

Ber. Mg 10,24	Br 33,68	
Gef. „ 9,79, 9,60	„ 32,66,	33,01.

Für die Zerlegung zu Zimtalkohol wurde das Präparat unmittelbar nach dem Verreiben mit Petroläther zu einem Pulver benutzt. Es ergaben sich 0,8 g vom Siedep.$_{12}$ 137—142° (Kolbenrückstand 0,4 g). Das Präparat wurde mit α-Naphthylisocyanat in das bei 114° schmelzende (Ausbeute 0,6 g aus 0,7 g Zimtalkoholpräparat) Naphthylurethan[1]) übergeführt und zeigte keine Depression mit einem Probepräparat.

[1]) Neuberg u. Hirschberg, Bio. Z. 27, 343 (1910).

Digitized by Google

Eine normale Grignardierung des Zimtaldehyds mit Isobutylmagnesiumbromid unter Äther in der Wärme führt zu einem Gemisch von Zimtalkohol, und dem durch Wasserabspaltung hervorgegangenen 1-Phenyl-5-methyl-hexadien-1,3.

Die nachfolgende Tabelle gibt, für je 10 g Zimtaldehyd, einige Variationen mit der Ausbeute an Zimtalkohol, der durch fraktionierte Destillation isoliert wurde.

Grignard-lösung aus	Lösungs-mittel	Versuchs-temperatur	Gas-entwicklung	Zimtalkohol
1,8 g Mg-Späne, 10,5 g Isobutyl-bromid	100 ccm Äther	4 Std. Äther lebhaft siedend	lebhaft	4,3 g Siedep.$_{14}$ 139—142°
2,0 g Mg-Späne, 13,0 g Isobutyl-bromid	50 ccm Äther, zuletzt ab-destilliert und durch 50 ccm Benzol ersetzt	2 Std. im Glycerinbad von 73°	,,	2,7 g Siedep.$_{14}$ 137—144°
2,0 g Mg-Späne, 13,0 g Isobutyl-bromid, 50 g Anisol, 1 Körnchen Jod	50 ccm Petroläther	3 Std. im Glycerinbad von 55°	lebhaft, 3,0 g Butylen bei −80° kon-densiert	7,0 g Siedep.$_{14}$ 140—143°

Die so gewonnenen Präparate an Zimtalkohol sind nicht rein. Hiergegen spricht, daß die Präparate nur bis 0° krystallisiert sind. Es spricht vor allen Dingen die refraktometrische Untersuchung gegen die Reinheit. Die Präparate sind noch durch eine allerdings sehr geringe Menge des immer nebenher entstehenden 1-Phenyl-5-methylhexadiens verunreinigt, was durch Umwandlung der Präparate in das Zimtalkoholdibromid nicht schwer nachzuweisen ist. 1,3 g unseres Zimtalkoholpräparates wurde in Chloroform mit 1,5 g Brom versetzt. Der feste Rückstand der Chloroformlösung wurde in Äther—Petroläther (1:1) aufgenommen, worauf beim Abkühlen und Zusatz von etwas Petroläther das bei 72—73° schmelzende, schön krystallisierte bekannte Dibromid des Zimtalkohols aus-

Digitized by Google

fällt. Die Mutterlauge dieser Krystallisation hinterließ eine geringe Menge eines gelben Öles, das bis zur Sättigung noch mit etwas Bromlösung versetzt wurde. Aus Eisessig wurden dann etwa 0,05 g des schön krystallisierten Tetrabromides des 1-Phenyl-5-methylhexadien-1,3 erhalten, das durch Analyse identifiziert wurde. Der Zimtalkohol wurde dann noch durch den, wie wir fanden, gut krystallisierenden p-Nitrobenzoesäureester identifiziert. 1,2 g des Präparates wurde in bekannter Weise mit 1,6 g p-Nitrobenzoylchlorid in 5 ccm Pyridin umgesetzt. Ausbeute etwa 2,5 g. Schmelzp. 74—75°. Tafeln aus Alkohol. Mischprobe mit Präparat aus reinem Zimtalkohol von Schimmel u. Co., Miltitz.

0,1050 g Subst.: 0,2600 g CO_2, 0,0438 g H_2O. — 0,0928 g Subst.: 4,3 ccm N (14°, 741 mm).

$C_{16}H_{13}O_4N$ (283,11)	Ber.	C 67,82	H 4,73	N 4,95
	Gef.	„ 67,53	„ 4,67	„ 5,31.

Zerlegung von $C_6H_5.CH{=}CH.CH{=}O....Mg\overset{Cl}{\underset{C_4H_9}{}}$ *mit Acetylchlorid.*

Die Anlagerungsverbindung, hergestellt aus 2,0 g Mg, 8,5 g Isobutylchlorid in 100 ccm Äther und 9,5 g reinem Zimtaldehyd wurde unmittelbar nach ihrer Bildung unter Kühlung mit 6,5 g Acetylchlorid 16 Stunden stehen gelassen. Nach dem Zerlegen mit Natriumbicarbonatlösung wird das gewonnene ölige Reaktionsprodukt unmittelbar mit einer 40-proc. Lösung von 8 g Natriumbisulfit geschüttelt und die abfiltrierte Bisulfitverbindung in wäßriger Suspension mit 6 g Phenylhydrazin versetzt. Es bildete sich sofort das bekannte Phenylhydrazon des Zimtaldehyds, im ganzen 4,6 g vom Schmelzp. 167—168°. Ausbeute 30 Proc. zurückgewonnener Aldehyd. Diese erhöht sich auf etwa 40 Proc., wenn man die Ausbeute berücksichtigt, mit der reiner Zimtaldehyd unter denselben Bedingungen in das Hydrazon verwandelt wird.

Das nach dem Entfernen des Zimtaldehyds aus dem Reaktionsgemisch übrigbleibende Öl besteht zum größten Teil aus dem ungesättigten Kohlenwasserstoff 1-Phenyl-5-methylhexadien-1,3, der durch sein Tetrabromid identifiziert wurde.

Bei der Zerlegung von $C_6H_5.CH{=}CH{-}CH{=}O....Mg\overset{Br}{\underset{C_4H_9}{}}$

Digitized by Google

mit Acetylchlorid wird gleichfalls Zimtaldehyd zurückgebildet, doch in etwas geringerer Ausbeute, die Nebenprodukte sind bromhaltig.

Einwirkung von Acetylchlorid auf [MgX]-Alkoholat des Isobutylcinnamylcarbinols.

Das [MgBr]-Alkoholat, das im isolierten Zustand rein weiß ist, wird in der üblichen Weise durch Einwirkung einer äquivalenten Lösung Äthylmagnesiumbromid in Äther auf Isobutylcinnamylalkohol dargestellt. Eine Butylenentwicklung wird nicht beobachtet, auch als die Reaktionslösung 2 Stunden auf 55° erhitzt wurde. Das in üblicher Weise zerlegte Reaktionsprodukt liefert neben 1 Phenyl-5-methylhexadien-1,3, das wieder als Tetrabromid nachgewiesen wurde, nur Ausgangsmaterial zurück. Wird das [MgCl]-Alkoholat, wie oben mit Acetylchlorid zusammengebracht, so wird kein Zimtaldehyd zurückgebildet, sondern ein Gemisch von Isobutylcinnamylcarbinol-acetat und 1-Phenyl-5-methylhexadien-1,3 erhalten.

Einwirkung von Acetylchlorid auf das butylenfreie Reaktionsprodukt aus $C_6H_5.CH=CH.CH=O\ldots.Mg\overset{Cl}{\underset{C_4H_9}{}}$.

Die gelbe Anlagerungsverbindung aus 3,6 g Magnesium, 15 g Isobutylchlorid, 20 g Zimtaldehyd und 150 ccm Äther wurde 4 Stunden auf dem Wasserbad bis zum lebhaften Sieden des Äthers erhitzt. Das entweichende Butylen wird im N-Strom durch ein Absorptionsgefäß mit Brom entführt und auf diese Weise 2,8 g reines Isobutylenbromid erhalten. Dann wird in der Kälte unter kräftigem Turbinieren 12 g Acetylchlorid zugegeben und nach 16-stündigem Stehen bei Raumtemperatur, wie üblich aufgearbeitet. Durch fraktionierte Destillation wurden 8 g eines halogenfreien Reaktionsproduktes vom Siedep.$_{20}$ 128—144° erhalten. Die Acetylbestimmung dieses Öles ergab 13,83 Proc., während sich für Zimtalkoholacetat 34,09 berechnen. Eine Behandlung des Reaktionsproduktes mit Essigsäureanhydrid und Pyridin erhöhte den Gehalt an Essigsäure nicht. Das Reaktionsprodukt bestand aus Zimtalkoholacetat und dem 1-Phenyl-5-methylhexadien-1,3. Zimtaldehyd wurde nicht zurückgebildet. Wurde nämlich das Reaktionsprodukt mit methylalkoholischer

Digitized by Google

Natronlauge verseift, so ergaben sich aus 2,7 g 1,3 g eines Verseifungsproduktes vom Siedep.$_{10}$ 125—129°, das durch Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin 0,5 g des oben beschriebenen p-Nitrobenzoesäurecinnamylesters lieferte. Schmelzpunkt 75°, während der Mutterlaugenrückstand dieses Esters ein bei Siedep.$_{10}$ 120—122° siedendes Öl, Ausbeute 0,6 g, ergab, das durch die Umwandlung in das Tetrabromid leicht als 1-Phenyl-5-methylhexadien-1,3 nachzuweisen ist. (Ber. Br 64,00, gef. 64,6.) Auch hier gab die analoge Reaktionsfolge mit Br statt Cl bromhaltige uneinheitliche Reaktionsprodukte.

Zum Vergleich wurde reines *Zimtalkoholacetat* dargestellt. Das [MgCl]-Alkoholat des Zimtalkohols, das im isolierten Zustand rein weiß ist, wurde in üblicher Weise aus 2,1 g Mg-Späne, 10,0 g Chloräthyl und 12,0 g Zimtalkohol in etwa 100 ccm Äther (Schimmel) dargestellt. Nach Zusatz von 7 g Acetylchlorid (Eiskühlung) wird 16 Stunden stehen gelassen, dann wie üblich aufgearbeitet und 8 g eines farblosen, halogenfreien Öls vom Siedep.$_{14}$ 129—135° erhalten. Da die Acetylierung noch nicht vollständig war (19,03 Proc. statt 34,09 Proc. Essigsäure), wird zur Vervollständigung der Acetylierung mit Pyridin-Essigsäureanhydrid behandelt und so das reine, bisher unbekannte[1]) Zimtalkoholacetat erhalten. Siedep.$_{18}$ 140—141°, farbloses, angenehm aromatisch riechendes Öl.

0,0937 g Subst.: 0,0550 g H_2O, 0,2564 g CO_2. — 0,3524 g Subst. verbrauchten 1,99 ccm $^1/_1$ n-NaOH. — 0,3260 g Subst. verbrauchten 1,85 ccm $^1/_1$ n-NaOH.

$C_{11}H_{12}O_2$	Ber. C 74,96	H 6,87	Essigsäure 34,09 Proc.	
	Gef. „ 74,63	„ 6,57	„ 33,90, 34,26 Proc.	

d_4^{12}	n_x^{12}	$C_{11}H_{12}O'O''\overline{|}_4$ (176,10)		E
		M_x gef.	M_x ber.	
1,0567	α 1,536 90	52,04	50,22	+ 1,82
—	D 1,544 15	52,62	50,58	+ 2,04
—	β 1,559 15	53,82	51,39	+ 2,43
—	γ 1,572 67	54,89	51,89	+ 3,00
—	—	$M_\beta - M_\alpha$ 1,78	1,17	+ 0,61
—	—	$M_\gamma - M_\alpha$ 2,85	1,86	+ 0,99

[1]) In der Literatur findet sich nur der Hinweis, daß Zimtalkoholacetat durch Umsetzung von Cinnamylchlorid mit Kaliumacetat entstehen soll; vgl. bei Straus A. 401 131 (1914).

Digitized by Google

Raumisomere Catechine IV.;

von *Karl Freudenberg* und *Ludwig Purrmann.*

16. Mitteilung über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen.[1])

[Aus dem chemischen Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingelaufen am 29. März 1924.)

Für unsere Untersuchungen am Catechin standen uns bisher zwei Quellen zur Verfügung: Das d-Catechin, das den krystallisierten Hauptbestandteil des Gambir bildet, sowie das unter dem Namen Acacatechin bekannte Catechingemisch aus den Auskochungen des indischen Acaciaholzes (Pegucatechu). Das Acacatechin läßt sich trennen in l-Catechin, l-Epicatechin und d,l-Catechin; letzteres, das auch durch Vermischen von d-Catechin mit l-Catechin zu bereiten ist, lieferte bei der Umlagerung d,l-Epicatechin. d-Catechin ergab, in gleicher Weise umgelagert, ein Gemisch, das in d-Catechin, d-Epicatechin, d,l-Catechin und d,l-Epicatechin zerlegt wurde[2]); das so erhaltene d-Epicatechin lieferte mit dem früher gewonnenen l-Epicatechin dasselbe d,l-Epicatechin, das aus d- und d,l-Catechin bereitet war.[3])

Da sich das aus d-Catechin hergestellte Catechingemisch, vom umgekehrten Vorzeichen abgesehen, genau wie das Acacatechin verhielt, sprachen wir die Vermutung aus, daß dem Acacatechin ein einheitliches Catechin, und zwar l-Catechin zugrunde liege, das bei der rohen Herstellung der Extrakte durch Umlagerung und Racemisierung die sämtlichen im Acacatechin festgestellten Catechine lieferte.

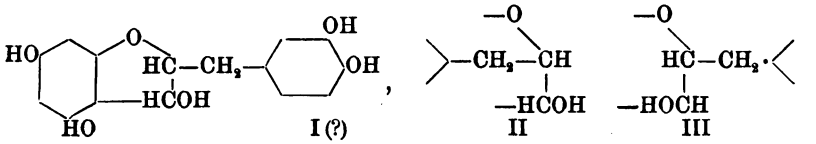
Vor einiger Zeit sind wir in den Besitz einer authentischen Probe von Kernholz der Acacia catechu gelangt. Es enthält reichliche Mengen eines fast einheitlichen Catechins, doch statt des erwarteten l-Catechins erwies es sich zu unserer freudigen Überraschung als nahezu reines *l-Epicatechin*, das

[1]) 15. Mitteilung: A. **436**, 286 (1924).
[2]) B. **56**, 1190 (1923). [3]) Ebenda.

Digitized by Google

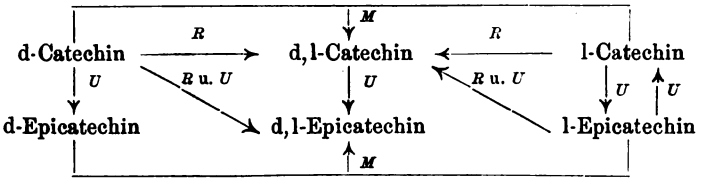
hiermit leicht zugänglich geworden ist. Außer dem l-Epicatechin enthält das Acaciaholz etwas d,l-Catechin. Für die Pflanzenphysiologie ist vielleicht von Interesse, daß sowohl das d-Catechin wie das l-Epicatechin in der Pflanze von geringen Mengen Quercetin begleitet ist. Der Gerbstoffgehalt des Acaciaholzes ist niedrig. Das mit „Acacatechin" bezeichnete Catechingemisch entsteht also durch Umlagerung von *l-Epicatechin* bei der Eindickung der Extrakte am Gewinnungsort; ein Versuch bestätigt, daß das l-Epicatechin leicht in ein Gemisch von l-Epicatechin, l-Catechin und d,l-Catechin überzuführen ist.

Die Natur bietet somit hauptsächlich zwei raumisomere-Catechine, das d-Catechin und das l-Epicatechin, die zueinander in demselben Verhältnis stehen, wie d-Erythrose zu d- oder l-Threose. Nehmen wir für d-Catechin die Formel I an, so wird d-Epicatechin durch II oder III ausgedrückt.



Durch den Besitz von l-Epicatechin wurden wir in die Lage versetzt, die früher festgestellten Beziehungen der Catechine mit reichlicherem Material zu überprüfen. Außer dem soeben angeführten Umlagerungsversuch wurde die Umlagerung des d-Catechins erneut studiert. Dabei stellte sich heraus, daß die Reaktion außerordentlich befördert wird, wenn der heißen, wäßrigen Lösung des Catechins eine Spur Alkali in Form von Kaliumbicarbonat zugesetzt wird. Wir vermuten, daß dadurch die Öffnung und Schließung der Sauerstoffbrücke begünstigt wird.

Die folgende Übersicht soll die bis jetzt durchgeführten Übergänge veranschaulichen. *M* heißt Mischung, *U* Umlagerung, *R* Racemisierung.



Digitized by Google

	Catechin			Epicatechin		
	d	l	d, l	d	l	d, l
Krystallform	Dünne Nadeln	dsgl.	dsgl.	dicke Prismen	dsgl.	dsgl. sowie Nadeln
Schmelzpunkt	mit Wasser 93–95 ohne „ 174–175	dsgl.	212—214	245	dsgl.	224—226
Krystallwasser	0 oder 4 aq	dsgl.	3 aq	4 aq	dsgl.	Prismen 4 aq Nadeln 1 aq
$[\alpha]_{578}$ in Alkohol	± 0 $[\alpha]_{546} = -2$	dsgl.	—	+ 68,9 (7%)	− 68,2 (6%)	—
in wäßrigen Aceton	+ 17,1 (9%)	− 16,8 (3%)	—	+ 59,9 (4%)	− 59,0 (4%)	—
Pentacetyl- Smp.	131—132	dsgl.	164—165	151—152	dsgl.	169
$[\alpha]_{578}$	+ 40,6 (3%)	− 40,3 (2%)	—	+ 15,5 (3%)	− 14,9 (2%)	—
Tetramethyl- „	143—144	dsgl.	142	153—154	dsgl.	141—142
$[\alpha]_{578}$	− 13,4 (3%)	+ 13,9 (3%)	—	+ 61,5 (2%)	− 61,5 (4%)	—
Pentamethyl- „	90—91	dsgl.	110—111	—	93—94	—
$[\alpha]_{578}$	+ 8,3 (1%)	+ 7,9 (5%)	—	—	− 93,8 (2%) $[\alpha]_{546} = -106,5$ (2%)	—
Tetramethyl-acetyl- „	95—96	dsgl.	134—135	91—92	dsgl.	160—161
$[\alpha]_{578}$	+ 6,8 (10%)	− 6,6 (3%)	—	+ 71,6 (7%)	− 71,2 (5%)	—
Tetramethyl-toluolsulfo- „	86—87	dsgl.	156—157	—	—	—
$[\alpha]_{578}$	+ 22,7 (9%)	− 22,7 (8%)	—	—	—	—
Pentabenzoyl- „	167—169	dsgl.	181—182	nicht krystallisierend		—
$[\alpha]_{578}$	+ 56,7 (6%)	− 56,3 (5%)	—	—	—	—
Tetramethyl-brom- „	172—173	—	184–185 Zers.	—	—	—
$[\alpha]_{578}$	− 70,0 (2%)	—	—	—	—	—
$[\alpha]_{546}$	− 82,9 (2%)	—	—	—	—	—
[Tetramethyl-brom-acetyl- „	174—175	—	138—139	—	—	—
$[\alpha]_{578}$	− 95,4 (2%)	—	—	—	—	—
$[\alpha]_{546}$	− 102,7 (2%)	—	—	—	—	—

Digitized by Google

Unsere Beobachtungen passen ohne jede Ausnahme in den Rahmen, der durch die Vorstellung von zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen vorgezeichnet ist.

Die Epicatechine sind weniger stabil als die entsprechenden Catechine, die sich infolgedessen im Umlagerungsgleichgewicht anreichern. d,l-Epicatechin ist am schwierigsten zu fassen, nicht nur, weil es in den Reaktionsmischungen gegen das d,l-Catechin stark zurücktritt, sondern weil es auch weniger charakteristische Eigenschaften besitzt als die übrigen Formen. Die aktiven Epicatechine werden an ihrem hohen Drehungsvermögen in Alkohol erkannt, die aktiven Catechine an ihrer Drehung im wäßrigen Aceton, die in Alkohol verschwindet; die beiden Racemate sind durch Inaktivität in Alkohol und Aceton gekennzeichnet und leicht von den aktiven Bestandteilen zu trennen, aber schwer voneinander zu unterscheiden. Die Reindarstellung des d,l-Catechins gelingt zwar; das d,l-Epicatechin kann im einheitlichen Zustande mit Sicherheit nur durch Mischung der Antipoden bereitet werden. In der Übersicht auf S. 276 sind daher alle Angaben über die beiden Racemate stets auf diesem Wege ermittelt.

Die optischen Werte sind, wo nicht anders erwähnt, in Acetylentetrachlorid bei 16—19° bestimmt. Die Konzentration ist in Klammern beigefügt. Zur Polarisation diente die gelbe (578 mm) bzw. grüne (546 mm) Linie des Quecksilberdampfes[1]). Die eingeklammerten Schmelzpunktsangaben sind unkorrigiert.[2]) Alle in der Übersicht angeführten Präparate sind neu hergestellt, alle Messungen neu ausgeführt worden. Die Angaben über die Razemate werden für die synthetischen Versuche, mit denen wir beschäftigt sind, zur Unterlage dienen.

Die Übersicht erlaubt nunmehr eine Beurteilung des eingangs erwähnten „Acacatechins". A. G. Perkin[3]) macht darüber folgende Angaben, denen unsere entsprechenden Werte für d,l-Catechin, l-Catechin und l-Epicatechin gegenüber gestellt sind:

---

[1]) Filter für die gelbe Doppellinie (579 u. 576): 15 g Kaliumbichromat, 3,5 g Kupfersulfat, 1 ccm Schwefelsäure, 300 ccm Wasser; grüne Linie (546): 0,4 g Pikrinsäure, 3,5 g Kupfersulfat, 15 g Didymnitrat, 300 ccm Wasser.

[2]) Die Korrektion kann aus „Methoden der organ. Chemie" von Houben, Band I, 748 (1921) entnommen werden.

[3]) Soc. 87, 398 (1905).

Digitized by Google

	Aca-catechin	d,l-Catechin	l-Catechin	l-Epi-catechin
Schmelzpunkt	203—205 sint. b. 140	212—214	174—175	245
Krystallwasser	3 aq	3 aq	0 od. 4 aq	4 aq
Pentacetyl- . . . . Smp.	158—160	**164—165**	131—132	151—152
Penta-benzoyl- . . . „	181—183	**181—182**	167—169	n. krystall.
Tetramethyl- . . . . „	152—154	142	143—144	**153—154**
Tetramethyl-acetyl- . „	135—137	**134—135**	95—96	91—92

Zunächst fällt auf, daß Perkins Angaben über das Acacatechin weitgehend mit den Werten für d,l-Catechin übereinstimmen, was nicht wundernimmt, nachdem wir früher[1]) dieses Racemat als einen der Bestandteile des Acacatechins in Perkins Originalpräparat mit Sicherheit neben linksdrehendem Catechin nachgewiesen haben. Nur beim Tetramethyl-derivat weist Perkins Angabe in die Reihe des l-Epicatechins. Wir haben damals gleichfalls festgestellt, daß Perkins Acacatechin außerdem l-Catechin enthält und später darin auch noch das heute als Stammsubstanz des Acacatechins erkannte l-Epicatechin, wahrnehmbar an der Drehung in Alkohol, aufgefunden.[2]) d,l-Epicatechin dürfte nach unsern heutigen Erfahrungen nur in verschwindenden Mengen in den Krystallisaten vorgekommen sein, so daß wir es im Acacatechin praktisch mit d,l-Catechin, l-Catechin und l-Epicatechin zu tun haben. Es liegt auf der Hand, daß Perkin bei der Reinigung der Derivate seines Acacatechins stets bei den höchst schmelzenden und am besten krystallisierenden Formen, die in unserer Übersicht fett gedruckt sind, Halt machte. So kam es, daß er beim Tetramethyl-derivat schließlich in die Reihe des l-Epicatechins gelangte, nachdem er, wie er selbst angibt, reichliche Mengen tiefer schmelzender Anteile abgesondert hatte. Auch wir haben einstens bei der Methylierung von Perkins Präparat keine befriedigenden Schmelzpunkte erhalten.[3]) Bei der Acetylierung des rohen Tetramethyl-Acacatechins mußte Perkin wiederum in die Reihe des d,l-Catechins stoßen, da hier stets dieses Derivat bei weitem die schönsten Eigenschaften besitzt.

[1]) B. **54**, 1204 (1921). [2]) B. **55**, 1942 (1922).

[3]) B. **54**, 1208 (1921). Die Schmelzpunkte sind aus diesem Grunde damals nicht angeführt worden.

Digitized by Google

Leider verfügt Herr Perkin nicht mehr über sein Tetramethyl-acacatechin vom Schmelzp. 153—154°. Wir haben jedoch mit Sicherheit festgestellt, daß sich im Acacatechin l-Epicatechin befindet, dessen Tetramethyläther diesen Schmelzpunkt hat. Von den übrigen Präparaten hat jedoch Herr A. G. Perkin freundlicherweise Mischschmelzpunkte genommen. Er schreibt: Pentabenzoyl-Acacatechin mixed m. p. 183—184,5°; your sample alone 184—184,5°. (Es war Pentabenzoyl-d,l-catechin). Acetyl-tetramethyl-acacatechin mixed 134—136,5° (wir hatten das Derivat des d,l-Catechins Schmelzp. 134—135° geschickt); Penta-acetyl-acacatechin mixed sintered at 161° and melted fully at 166°. Evidently my acetyl compound is not quite pure. (Unser übersandtes Pentacetyl-d,l-catechin schmilzt bei 164 bis 165°).

Wir folgern also, daß Perkins Acacatechin zum großen Teil aus d,l-Catechin bestand und daß der auf d,l-Catechin nicht passende Schmelzpunkt 152—154° des Tetramethyl-acacatechins dem beigemengten l-Epicatechin zugeschrieben werden muß. Dazu paßt auch die Angabe Perkins über den Schmelzpunkt des freien Acacatechins. Auch wir haben beobachtet, daß d,l-Catechin stets 60—70° vor dem Schmelzpunkt (205—210°) sintert, wenn epimere Formen gegenwärtig sind; erst ein durch Mischung der Komponenten erzeugtes d,l-Catechin lieferte den richtigen Schmelzpunkt 212—214° ohne Sinterung.

Wegen der schwankenden Zusammensetzung von Acacatechin kommen auch Präparate vor[1]), die optisch inaktiv sind, weil sie aus nahezu reinem d,l-Catechin (eventuell mit d,l-Epicatechin) bestehen. Für die Derivate dieses Acacatechins werden infolgedessen Schmelzpunkte gefunden, die den unter d,l-Catechin angegebenen am nächsten kommen (z. B. Tetramethyläther 142°).

Wir mußten die Aufklärung des Acacatechins so ausführlich behandeln, weil Herr M. Nierenstein ohne Rücksicht auf die sterischen Verhältnisse „Acacatechin" synthetisch bereitet und die Schmelzpunkte einschließlich Tetramethyläther (152—154) mit Perkin übereinstimmend gefunden hat.[2]) Nachdem das natürliche Acacatechin aufgeklärt und als ein Gemisch erkannt ist, muß das „synthetische" aus der Literatur gestrichen werden.

---

[1]) B. **56**, 1188 (1923).

[2]) Soc. **119**, 164 (1921); **1921**, 23, 604 (1922); B. **55**, 3833 (1922); **56**, 1877 (1923); vgl. K. Freudenberg, B. **55**, 1938 (1922) und **56**, 1188 Anm. (1923).

Digitized by Google

Herr A. G. Perkin hat in seinen schönen Arbeiten ein weiteres Catechin von hohem Schmalzpunkte (Catechin „c", beschrieben.

Er hat dieses Catechin im Gambir in den letzten Mutterlaugen des d-Catechins aufgefunden und macht darüber folgende Angaben[1]): Bei Zimmertemperatur 10 Tage aufbewahrt, war es frei von Krystallwasser. Kleine Prismen, gewöhnlich schwach gelb gefärbt, Schmelzp. 235—237°. Das Dis-azobenzolderivat schmilzt bei 215—217° (Dis-azobenzol-d-Catechin 193—195°). Sonst wurden keine wesentlichen Unterschiede vom d-Catechin gefunden. Wegen Materialmangel unterblieb der weitere Vergleich.

Auch wir fanden im Gambir sehr kleine Mengen des hochschmelzenden Catechins und identifizierten es mit d-Epicatechin. Wir verwendeten Indragiri-Gambir, das am Gewinnungsort im Vakuum konzentriert wird. Perkin dürfte vor 22 Jahren über ein weniger sorgfältig bereitetes Rohmaterial verfügt haben, das infolgedessen mehr d-Epicatechin, durch Umlagerung entstanden, enthielt. Außerdem könnte es mit den beiden Racematen verunreinigt gewesen sein. d-Epicatechin verliert seine 4 Mol. Krystallwasser an der Luft in wenigen Tagen; es bildet schöne, rasch verwitternde Prismen, die sehr hartnäckig einen gelblichen Farbstoff festhalten; Zersetzungsp. 245°; das Disazobenzolderivat schmilzt unter Zersetzung bei 216—218°. Catechin C ist also im wesentlichen d-Epicatechin, das heute leicht an seiner starken Drehung in Alkohol erkannt und an der Hand dieses Kriteriums rein dargestellt werden kann, ein Hilfsmittel, das vor der Erforschung der Stereochemie der Catechine naturgemäß nicht zu Gebote stand.

Damit sind alle bisher isolierten Catechine in ihren gegenseitigen Beziehungen aufgeklärt und in das aus zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen sich ergebende System eingeordnet.[2]) Den Angaben M. Nierensteins über ein *struktur*isomeres Catechin, das mit Catechin c identisch sein soll, können wir uns nicht anschließen.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, dem Japanausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Unterstützung unserer Arbeit zu danken.

---

[1]) Perkin u. Yoshitake, Soc. 81, 1167 (1902).

[2]) Eine Übersicht über die Chemie der Catechine bringt W. Langenbeck, Biochem. Handlexikon von Abderhalden, 11. Band, 4. Erg.-Band, S. 465, Berlin 1924.

Digitized by Google

Versuche.

l-Epicatechin aus Acaciaholz.

1,5 kg feingemahlenes Holz von Acacia catechu (Kernholz) werden 250 Stunden lang mit Äther extrahiert. Die hellen Auszüge werden in 400 ccm heißem Wasser gelöst, von einigen Gramm Quercetin (Pentacetylverbindung 191—193°) abfiltriert und mehrere Tage der Krystallisation überlassen. Das l-Epicatechin setzt sich in dicken, schwach gelb gefärbten Prismen ab, die zunächst 4 Krystallwasser enthalten, das sie an der Luft völlig abgeben. Dabei verwittern die Krystalle.

$[\alpha]_{576}$ in 96-proc. Alkohol = 2,93 × 7,284 durch 0,3679 × 0,839 × 1 = 69,1°.

Die Mutterlaugen werden 2 Tage lang ausgeäthert und systematisch durch Beobachtung des Drehungsvermögens jeder einzelnen aus Wasser anschießenden Krystallisation aufgearbeitet. Insgesamt wurden erhalten: 78 g Epicatechin und 4,3 g d,l-Catechin. Letzteres wurde durch Überführung in die Pentaacetylverbindung (Schmelzp. 164—165°, Mischprobe) gekennzeichnet.

An Wasser gaben die Späne geringe Mengen amorphen Gerbstoff ab. Auch die nicht krystallisierenden Anteile der Ätherauszüge enthalten ein wenig davon.

Die Catechine des Gambir.

50 kg Blockgambir (Indragiri) von hellem Aussehen werden in 100 Liter Wasser solange geknetet, bis keine festen Stücke mehr vorhanden waren. Der ungelöste Anteil wird abgesaugt, bei 300 Atm. gepreßt (8 kg), gemahlen, mit dem dreifachen Volumen Sand zerrieben und 240 Stunden lang ausgeäthert. Die Auszüge liefern nach zwei- bis dreimaliger Krystallisation aus Wasser rein weißes d-Catechin, dem noch einige Procente d,l-Catechin beigemengt sind. Durch wiederholte Krystallisation wird das d-Catechin rein erhalten. Für die Verarbeitung auf die Acetyl- und Methylverbindungen kann das mit wenig d,l-Catechin durchsetzte Material verwendet werden, da die Derivate des d,l-Catechins in den Mutterlaugen bleiben. Die Mutterlaugen der Krystallisate werden durch Ausäthern, Krystallisation aus Wasser und Verfolgung der Drehung in der früher geschilderten Weise aufgearbeitet. Zuletzt tritt das

Digitized by Google

d-Epicatechin auf. Erhalten wurden 4700 g d-Catechin, das in 50-proc. Aceton 15,3° nach rechts drehte, also noch etwas d,l-Catechin enthielt (richtige Drehung + 17°), ferner 2,1 g reines d-Epicatechin (+ 68,5° in Alkohol von 96 Proc.) sowie gegen 100 g eines Gemisches von d- und d,l-Catechin mit wenig d-Epicatechin. Ausäthern der ersten wäßrigen Lösung (100 Liter) ist nicht lohnend. Neben etwa 100 g d-Catechin (obigem zugezählt) wurden dabei gegen 600 g Quercetin erhalten.

Umlagerung der Catechine.

50 g d-Catechin werden in offener Druckflasche in 150 ccm Wasser mit 0,15 g Kaliumbicarbonat kurz aufgekocht; die heiß verschlossene Flasche bleibt 12 Stunden bei 115° stehen. Beim Erkalten scheiden sich ungefähr 70 Proc. des Catechingemisches aus, ein weiterer Anteil wird der Mutterlauge durch anhaltendes Ausäthern entzogen. Die vorher in Alkohol inaktiven Krystalle drehen infolge ihres Gehaltes an d-Epicatechin in 96-proc. Alkohol 20 bis 24° nach rechts. Die Aufarbeitung wurde gegen früher abgeändert. 4 Portionen (140 g Rohprodukt) werden vereinigt, in 500 ccm Wasser gelöst und dadurch in 4 Krystallisate zerlegt, daß 1. nach 10 Minuten, 2. erneut nach 60 Minuten, 3. nach 12 Stunden und 4. nach dem Einengen der Mutterlaugen filtriert wird. Die Anteile 1. und 2. (zusammen 66 g) sind in Alkohol fast inaktiv und werden beseitigt; 3. und 4. wiegen 45 g und drehen 23 bis 28° nach rechts.[1]) Sie werden vereinigt, mit wenig Wasser angerieben und unter Schütteln auf 60° erwärmt. Die schweren gedrungenen Krystalle des d-Epicatechins lösen sich langsamer als die fein verteilten Nadeln der übrigen Catechine. Sie werden sofort durch Filtration abgetrennt (10,1 g; $[\alpha] = + 66°$ in Alkohol); die Mutterlauge liefert wie oben 4 Krystallisate. Der Drehung nach zusammengehörende Anteile werden vereinigt und in der geschilderten Weise verarbeitet. Die Endlaugen werden jeweils nachhaltig ausgeäthert und die hieraus erhaltenen Krystallisate entsprechend verteilt. Dieses Verfahren wird so lange fortgesetzt, bis nahezu sämtliches d-Epicatechin ab-

[1]) Die geringe Steigerung der Drehung hängt mit der früher [B. 56, 1194 (1923)] geschilderten gegenseitigen Beeinflussung der Catechine zusammen.

Digitized by Google

geschieden ist und die in den abfallenden Fraktionen enthaltene Menge dieses Isomeren die weitere Aufarbeitung nicht mehr lohnt. Erhalten wurden:

15 g d-Epicatechin $[\alpha]_{578}$ in 96-proc. Alkohol = + 68°,
117 g Gemisch „ „ „ „ = 0 bis + 6°.

Die Verluste sind zum Teil durch die Entnahme der Polarisationsproben verursacht, zum Teil durch Verharzung.

Umlagerung von l-Epicatechin.

10 g l-Epicatechin (— 69° in Alkohol) wurden in Wasser gelöst und ebenso wie das d-Catechin 10 Stunden auf 115° erhitzt. Über Nacht schieden sich 7 g Krystalle ab, die in Alkohol nur noch 16° nach links drehten. Bei der Krystallisation aus viel Wasser fielen 2 g reines l-Catechin an. In Alkohol inaktiv, in Aceton + Wasser (1 : 1) — 17,7°. Pentacetylderivat Schmelzp. 131—132° (Mischprobe mit einem Präparat früherer Darstellung). Die Mutterlauge enthält neben l-Epicatechin reichliche Mengen d,l-Catechin. Aus dem Versuche geht hervor, daß die Umwandlung von Epicatechin in Catechin leichter gelingt als umgekehrt.

Die einzelnen Catechine und ihre Derivate.[1])

d-Catechin. Tetramethyl-monobrom-d-catechin. Die erkaltete Lösung von Tetramethyl-d-catechin in Methylalkohol wird tropfenweise mit einer 1-proc. Lösung von Brom in Eisessig versetzt, bis die Farbe des Broms bestehen bleibt. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser gefällt und aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Dünne Nadeln. Schmelzp. 172—173° ohne Zersetzung. Kostanecki und Krembs[2]) geben als Zersetzungsprodukt 170° an, haben also dasselbe Produkt in Händen gehabt.

Acetylderivat[3]), mit Pyridin und Essigsäureanhydrid hergestellt. Schmelzp. 174—175° (K. und K. 172°).

d,l-Catechin. Nicht ganz reine Proben erweichen ab 130° und schmelzen über 200°. Mischung der Antipoden führt zu

[1]) Die Analysen wurden größtenteils in den früheren Abhandlungen mitgeteilt.

[2]) B. 35, 2410 (1902). [3]) Ebenda.

Digitized by Google

scharf gegen 210° schmelzenden Präparaten. Sehr langsam bei 30° krystallisiertes d,l-Catechin (warm filtriert) zersetzt sich, rasch erhitzt, bei 212—214° ohne vorherige Sinterung. Die in der Übersicht (S. 276) angeführten Präparate sind durch Mischung der Antipoden hergestellt oder durch Reaktion aus einem aus den Antipoden zusammengesetzten d,l-Catechin gewonnen. Zur Darstellung der Pentacetylverbindung, sowie der daraus herstellbaren Methyläther kann jedoch das aus Pegu-Catechu nach der früheren Vorschrift gewonnene weniger reine Präparat verwendet werden, da die Acetylverbindung leicht rein anfällt.

Tetramethyl-d,l-catechin (Schmelzp. 142°) wurde hergestellt aus Pegu-Catechu über das Pentacetyl-d,l-catechin, ferner durch Methylierung eines aus den Antipoden bereiteten d,l-Catechins, durch Mischen der methylierten Antipoden und schließlich durch Verseifen des besonders charakteristischen Acetylderivates (Schmelzp. 134—135°).

Tetramethyl-monoacetyl-d,l-catechin wurde aus der Tetramethylverbindung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid, sowie durch Mischen der Antipoden gewonnen. Prachtvolle büschelige Nadeln (bis 1 cm lang) aus Methylalkohol.

Tetramethyl-toluolsulfo-d,l-catechin (Schmelzp. 156—157°) wurde aus Methylalkohol durch Krystallisation eines Gemisches der bei 86—87° schmelzenden Antipoden[1]) erhalten. Die Pentabenzoylverbindung wurde auf entsprechende Weise bereitet. Sie läßt sich im Gegensatz zu den leichter löslichen Antipoden aus Aceton umkrystallisieren.

Pentamethyl-d,l-catechin hat viel schönere Eigenschaften als die Antipoden, aus denen es durch Krystallisation in Methyl- oder Äthylalkohol in langen Nadeln erhalten wird.

l-Epicatechin. Tetramethyl-monacetyl-d-epicatechin wird wie das entsprechende Catechinderivat[2]) hergestellt und aus wäßrigem Methylalkohol, schließlich aus Äther umkrystallisiert:

4,355 mg Subst.: 10,46 AgJ.

$C_{17}H_{13}O_4(OCH_3)_4$ (388,2) Ber. OCH_3 31,96 Gef. OCH_3 31,74.

Das Pentamethyl-l-epicatechin wurde wie das entsprechende

[1]) Freudenberg, Orthner u. Fikentscher, A. 436, 286 (1924).
[2]) B. 55, 1746 (1922).

Digitized by Google

Catechinderivat[1]) hergestellt und erst aus wäßrigem, dann aus reinem Methylalkohol umkrystallisiert.

3,909 mg Subst.: 12,810 mg AgJ.

$C_{15}H_9O(OCH_3)_5$ (360,2) Ber. OCH_3 43,06 Gef. OCH_3 43,31.

d,l-Epicatechin. Durch Mischung der Antipoden und Krystallisation aus Wasser erhalten. Es krystallisiert in 2 Formen[2]): bei 20° und darüber entstehen lange dünne Nadeln, die 1 Krystallwasser enthalten; bei tieferer Temperatur entstehen gleichzeitig kurze, breite Prismen, die nach früherer Feststellung 4 Mol. Wasser enthalten. Möglicherweise hat man es nur bei den Nadeln mit dem echten Racemat zu tun; die Prismen dürften aus einem Gemisch der Antipoden bestehen. Es ist uns jetzt nicht mehr gelungen, sie frei von Nadeln zu gewinnen; jede Form läßt sich in die andere überführen.

Die in der Übersicht beschriebenen Derivate des d,l-Epicatechins wurden durch Mischen der entsprechenden Antipoden bereitet und sämtlich aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Über einige Verbindungen der Diäthylarsinreihe;

von *N. I. Wigren.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Upsala.]

(Eingelaufen am 2. April 1924).

Gosio[3]) hat entdeckt, daß es eine kleine Gruppe sog. Arsenpilze, wie Penicillium brevicaule gibt, die imstande sind, Arsensalze in gasförmige, sehr giftige[4]) Arsenverbindungen über-

[1]) B. 55, 1745 (1922). [2]) B. 55, 1742 (1922); 56, 1193 (1923).

[3]) Riv. d'igiene e san. pubbl. 1892, siehe auch B. 30, 1024 (1897).

[4]) Die Angabe Gosios über die große Giftwirkung dieser Verbindungen ist von späteren Untersuchungen anderer Forscher nicht bestätigt worden. Vgl. Abel und Buttenberg, Z. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten 32, 449 (1899); Hausmann, ebenda 53, 509 (1906); Huss, ebenda 76, 361 (1913); Wirgin und Lagerberg, Bil. XII till Arsenikkommissionens Betänkande, Lund (1919).

Digitized by Google

zuführen. Es handelt sich hierbei nach der Ansicht Gosios nicht um AsH_3, sondern um eine organische Verbindung, ein Alkylarsin. Dieses Gas, dem auch die in Zimmern mit arsenhaltigen Tapeten beobachteten Vergiftungen zugeschrieben wurden, soll nach Biginelli[1]) Diäthylarsin, $(C_2H_5)_2AsH$, sein. Er stützt seine Ansicht darauf, daß das „Gosiogas“[2]) beim Absorbieren in salzsaurer Sublimatlösung (10 Teile $HgCl_2$, 20 Teile HCl und 80 Teile Wasser) eine weiße, gut krystallisierte Verbindung liefert, welche der Zusammensetzung $(C_2H_5)_2AsH + 2\,HgCl_2$ entsprechen soll. Diese Verbindung ist äußerst leicht zersetzlich unter Verbreitung von Knoblauchgeruch. Sie wird von kochendem Wasser in ein aus der Lösung krystallisierendes Oxydationsprodukt umgewandelt, dem er die Formel I gibt.

I $O\begin{cases}As(C_2H_5)_2H + 2\,HgCl_2\\ \\ As(C_2H_5)_2H + 2\,HgCl_2\end{cases}$, II $[(C_2H_5)_2As]_2O + 4\,HgCl_2$.

Klason[3]) hält es für wahrscheinlich, daß die beiden Körper identisch und zwar an Quecksilberchlorid gebundenes Bis-[diäthylarsinoxyd] (II) sind.

Durch quantitative Analyse kann man diese drei Verbindungen nicht voneinander unterscheiden, da ihre procentuale Zusammensetzung nahezu dieselbe ist. Um seine Meinung experimentell zu bestätigen, hat Klason das Gosiogas in eine einprocentige Sublimatlösung eingeleitet. Allmählich bildeten sich hierbei weiße Krystallnadeln, die sich als Quecksilberchlorür erwiesen. Ein weit geeigneteres Absorptionsmittel für das Gosiogas fand Klason in konz. Salpetersäure. Beim Verdunsten der Salpetersäure blieb eine Säure zurück, die nach Klason in jeder Hinsicht der von Landolt[4]) dargestellten Diäthylarsinsänre, $(C_2H_5)_2AsO_2H$, glich. Auch ein von Landolt erhaltenes *saures Baryumsalz* von der Zusammensetzung:

$$[(C_2H_5)_2AsO_2]_2Ba + (C_2H_5)_2AsO_2H + 4\,H_2O$$ [5])

glaubt Klason erhalten zu haben.

---

[1]) R. A. L. (5) **9**, II 210, 242 (1900). Siehe auch Maassen, Arb. a. d. Kaiserl. Ges. A. **18**, 475 (1902).

[2]) Diese Benennung rührt von Klason her, B. **47**, 2634 (1914).

[3]) Siehe Klason, B. **47**, 2634 (1914).

[4]) J. pr. **63**, 283 (1854).

[5]) Soll nach Landolt, a. a. O., nur $2\,H_2O$ enthalten.

Digitized by Google

Auf Anregung des Herrn Professor Dr. L. Ramberg und nach seinem Entwurf habe ich einige Diäthylarsinverbindungen synthetisch dargestellt, einerseits um das Verhalten des Diäthylarsins und des Bis-[diäthylarsin]-oxyds speziell zu salzsaurer Quecksilberchloridlösung zu untersuchen und anderseits um die Angaben über die Eigenschaften der Diäthylarsinsäure einer Revision unterziehen zu können.

Ein von Dehn[1]) angegebenes Verfahren zur Darstellung aliphatischer Dialkylarsinverbindungen war in der Diäthylarsinreihe erfolglos. In diese gelangte ich auf dem von Auger[2]) eingeschlagenen Weg, der eine Erweiterung der „Meyerschen Reaktion“[3]) bedeutet.

Ich ging hierbei von Monoäthylarsindijodid aus, das durch ein von Auger[4]) angegebenes, von Mc Kenzie und Wood[5]) verbessertes Verfahren dargestellt wurde. Der Vorgang läßt sich in folgenden Gleichungen zusammenfassen:

$$C_2H_5AsJ_2 + 2\,KOH = C_2H_5AsO + 2\,KJ + H_2O$$
$$C_2H_5AsO + 2\,KOH + C_2H_5J = (C_2H_5)_2AsO_2K + KJ + H_2O$$
$$(C_2H_5)_2AsO_2H + SO_2 + HJ = (C_2H_5)_2AsJ + H_2SO_4.$$

Die Zwischenprodukte werden nicht isoliert, sondern man läßt die Vorgänge sich in derselben Lösung abspielen. Als Endprodukt wird Diäthylarsinjodid erhalten.

Durch dessen Reduktion kann man zu Diäthylarsin gelangen. Bei Behandlung mit Kali bekommt man Bis-[diäthylarsin]-oxyd nach der Gleichung:

$$2\,(C_2H_5)_2AsJ + 2\,KOH = [(C_2H_5)_2As]_2O + 2\,KJ + H_2O.$$

Mit Oxydationsmitteln, am besten Wasserstoffperoxyd, behandelt, gibt Diäthylarsinjodid die Diäthylarsinsäure. Wird Salpetersäure als Oxydationsmittel angewandt, so erhält man zufolge des amphoteren Charakters der Diäthylarsinsäure nie die freie Säure, sondern ein sehr beständiges Nitrat derselben, $(C_2H_5)_2AsO_2H$, HNO_3. Die von mir dargestellte Säure hat ganz andere Eigenschaften als die von Landolt für Diäthylarsinsäure angegebenen. Die auffälligsten Verschiedenheiten erhellen aus folgender Zusammenstellung:

---

[1]) Am. **35**, 49 (1906).
[2]) C. r. **137**, 925 (1903).
[3]) B. **16**, 1440 (1883).
[4]) C. r. **142**, 1151 (1906).
[5]) Soc. **117**, 406 (1900).

Digitized by Google

1. Landolts *Säure*: Schmelzp. etwa 190°; zerfließlich; gibt mit Silbernitrat einen gelben, unbeständigen Niederschlag; wird von Eisenchlorid, Bleiacetat und Kupfersulfat gefällt.
2. Meine *Säure*: Schmelzp. 133—134° (korr.); nicht hygroskopisch; gibt mit Silbernitrat keinen Niederschlag, mit Silberoxyd das weiße, wohlcharakterisierte Silbersalz, das in Wasser leicht löslich ist; wird von Eisenchlorid, Bleiacetat und Kupfersulfat nicht gefällt.

Auch gibt meine Säure nicht das von Landolt erhaltene, saure Baryumsalz. Bei Versuchen es nach Landolt zu erhalten, indem man die Säure in Barytwasser löste, den Barytüberschuß mit Kohlendioxyd fällte und das Filtrat eindampfte, blieb eine glasige, leicht zerfließliche Masse zurück, deren Zusammensetzung der des sauren Baryumsalzes nicht entsprach.

Wird flüssiges Diäthylarsin in die früher erwähnte salzsaure Sublimatlösung, die „Biginellische Lösung", eingebracht, so wird das Quecksilberchlorid über Quecksilberchlorür zu metallischem Quecksilber reduziert. Treibt man Diäthylarsingas mit einem langsamen Kohlendioxydstrom *über* die in mehreren Flaschen verteilte Sublimatlösung, so entsteht nach etwa zwölf Stunden ein Niederschlag von weißen Nadeln von der Zusammensetzung, $(C_2H_5)_2AsCl, 2\,HgCl$, wahrscheinlich durch den Vorgang:

$$(C_2H_5)_2AsH + 2\,HgCl_2 = (C_2H_5)_2AsCl, 2\,HgCl + HCl$$

gebildet[1]). Das Atomverhältnis Hg : Cl ist somit in dieser Verbindung 2 : 3, während dieses Verhältnis bei der aus Gosiogas erhaltenen Quecksilberverbindung immer 1 : 2 ist[2]).

Ein Tröpfchen Bis-[diäthylarsin]-oxyd wurde in einem zugeschmolzenen Röhrchen mit der Biginellischen Lösung in Berührung gelassen. Sogar nach einem Jahre wurde noch keine Einwirkung beobachtet. Auch wenn ich das Bis-[däthylarsin]-oxyd mit der Biginellischen Lösung auf dem Wasserbade in Kohlensäureatmosphäre mehrere Stunden erwärmte, blieb es unangegriffen. Führt man das Oxyd als Gas in analoger Weise wie das Diäthylarsin mit Kohlendioxyd über die salzsaure Sublimatlösung, so entsteht kein Niederschlag. Mit Salpetersäure oxydiert gibt das Oxyd das oben erwähnte Nitrat der Diäthylarsinsäure.

[1]) Vgl. Dehn, Am. **35**, 35 (1906).
[2]) Biginelli, sowie Privatmitteilung von Prof. Ramberg.

Digitized by Google

Die Hauptergebnisse dieser Untersuchung sind somit:

1. Die von Landolt dargestellte Diäthylarsinsäure war nicht rein.

2. Die Annahmen Biginellis und Klasons über die Zusammensetzung der von verschiedenen Pilzen erzeugten flüchtigen Arsenverbindung entsprechen nicht den Tatsachen, indem diese Verbindung weder Diäthylarsin noch Bis-[diäthylarsin]-oxyd sein kann.

Beschreibung der Versuche.

Diäthylarsinjodid.

220 g Monoäthylarsindijodid und 138 g KOH werden in 300 ccm Wasser und 500 ccm Alkohol (95-proc.) gelöst und nach Abkühlen auf Zimmertemperatur mit 96 g Jodäthyl versetzt. Darauf wird etwa 8 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf die Mischung durch Einengen auf 300 ccm von Alkohol befreit. Nach Ansäuern mit Salzsäure wird etwa 3 Stunden lang Schwefeldioxyd in raschem Strom eingeleitet und hierbei allmählich 200 ccm konz. Salzsäure zugesetzt. Das ausgeschiedene Diäthylarsinjodid wird mehrmals mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dreimaliger Vakuumdestillation wird es rein erhalten. Ausbeute 70—80 Proc. der Theorie. Es bildet eine ölige, lichtgelbe Flüssigkeit, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löslich. Besitzt einen scharfen, durchdringenden Geruch und heftige Reizwirkung auf die Schleimhäute der Augen und der Nase. Siedep. 70—71° bei 10 mm. Bei längerem Verwahren wird es allmählich dunkler.

0,1213 g Subst.: 0,0829 g CO_2, 0,0414 g H_2O. — 0,1948 g Subst.: 15,03 ccm 0,0992 n-Bromatlösung[1]). — 0,2116 g Subst.: 16,25 ccm 0,1001

[1]) Alle meine Arsenbestimmungen sind nach einer von Ramberg und Sjöström ausgearbeiteten Methode ausgeführt: Die Substanz wird mit einer Mischung von konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure verbrannt. Nach beendigter Operation werden Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs durch Kochen mit Ammonoxalatlösung zerstört. Nach Einkochen verdünnt man mit Wasser, kühlt ab und versetzt mit Ferrosulfat und wenig Bromkalium, worauf das Arsen mit Salzsäure in einen mit Wasser beschickten Erlenmeyerkolben überdestilliert wird. Die Vorlagenflüssigkeit wird dann mit 0,1 n-Kaliumbromatlösung titriert. Indicator: Methylorange.

Siehe Arsenikkommissionens Betänkande, Bil. 8 (1917) und L. Ramberg, H. 114, 262 (1921).

Digitized by Google

n-Bromatlösung. — 0,2384 g Subst.: 0,2150 g AgJ (in alkoholischer Lösung bestimmt). — 0,2146 g Subst.: 0,1938 g AgJ.

$C_4H_{10}AsJ$	Ber. C 18,47	H 3,88	As 28,83		J 48,82
	Gef. „ 18,64	„ 3,82	„ 28,69, 28,82		„ 48,81, 48,75.

Bis-[diäthylarsin]-oxyd.

65 g Diäthylarsinjodid werden mit einer Lösung von 22 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Wasser im Scheidetrichter gut durchgeschüttelt. Die gelbe Farbe des Diäthylarsinjodids verschwindet fast augenblicklich, und es bildet sich unter Wärmeentwicklung ein farbloses Öl als die obere Schicht. Es wird mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und in einer Kohlensäureatmosphäre im Vakuum destilliert. Siedep. 97 bis 98° bei 10 mm. Nahezu theoretische Ausbeute. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unerträglichem, heftig reizendem Geruch. Wird an der Luft zu Diäthylarsinsäure oxydiert.

0,1846 g Subst.: 26,20 ccm 0,0992 n-Bromatlösung.

$C_8H_{20}As_2O$ Ber. As 53,14 Gef. 52,78.

Diäthylarsin $(C_2H_5)_2AsH$.

Diäthylarsin wird nach einer von Palmer[1]) für Dimethylarsin ausgearbeiteten Methode dargestellt.

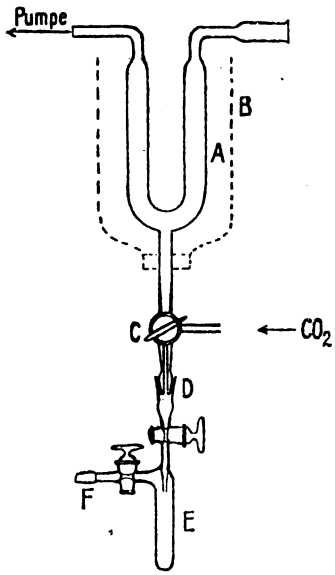
Der zu diesem Zwecke von mir benutzte Apparat ist folgendermaßen zusammengesetzt: Ein mit verkupfertem Zink und hochprocentigem Alkohol beschickter Gasentwicklungskolben steht, zur Entfernung der mit dem Gasstrom mitgerissenen Salzsäure- und Alkoholdämpfe, in Verbindung mit einem mit Wasser beschickten Kaliapparat nach Gomberg und einem U-Rohr, das mit Wasser befeuchtete Glaswolle enthält. Daran schließt sich, zum Trocknen der Gase, zunächst ein mit Natronkalk und Chlorcalcium gefülltes U-Rohr, dann ein mit phosphorpentoxyd-vermischten Glasperlen gefülltes Trockenrohr. Dieses ist mit dem Kondensationsgefäß *A* verbunden, das zwecks Kühlung von einem Glasmantel umgeben ist und den Dreiweghahn *C* und den Schliff *D* trägt. An das Gasableitungsrohr *A* schließt sich, zur Absorption der aus *A* entweichenden Arsindämpfe, eine mit Jodjodkaliumlösung gefüllte Waschflasche. Diese steht mit einer Saugpumpe in Verbindung. Bei allen Verbindungen in der Apparatur kommt nur Kork und Glas zur Verwendung, da Diäthylarsin Kautschuk schnell angreift.

Nachdem der Apparat zusammengestellt ist, wird das gewogene Ansammlungsgefäß *E* durch den Schliff *D* mit *A* verbunden und der Drei-

[1]) B. 27, 1378 (1894). Vgl. auch Palmer u. Dehn, B. 34, 3594 (1902).

Digitized by Google

weghahn *C* so gestellt, daß *A* nach außen verschlossen wird, während ein von Sauerstoff (Chromchlorür) und Salzsäure (Bicarbonat) gereinigter und mit konz. Schwefelsäure getrockneter Kohlensäurestrom durch *E* getrieben wird. Hierauf läßt man durch einen Tropftrichter konz. Salzsäure zu dem Inhalt des Gasentwicklungskolbens tropfen, so daß ein schneller Wasserstoffstrom entsteht. Um den inneren Widerstand im Apparat zu kompensieren, saugt man zu gleicher Zeit gelinde mit der Pumpe. *A* wird mit einer Eis-Kochsalz-Kältemischung umgeben. Sobald die Luft aus dem Apparate vom Wasserstoff verdrängt ist, läßt man aus dem Tropftrichter konz. Salzsäure und Diäthylarsinjodid, abwechselnd und jedesmal nur in geringer Menge, zufließen. Das Diäthylarsin entweicht mit dem Wasserstoff und wird in *A* kondensiert. Nachdem sich eine genügende Menge in *A* gesammelt hat, wird der Verbindungsschlauch zur Pumpe einen Augenblick zugekniffen und der Dreiweghahn so gestellt, daß der Kohlensäurestrom abgesperrt wird und das Arsin nach *E* abläuft.



Zur Molekulargewichtsbestimmung wird das Arsin in langhalsige, mit Kohlensäure gefüllte und gewogene Kügelchen eingefüllt. Hierzu wird das Kondensationsgefäß durch ein analog konstruiertes ersetzt, dessen Ablaufrohr zu einer Kapillare ausgezogen ist, die in die von einer Kältemischung umgebenen Kügelchen eingeführt wird. Sobald diese mit der Substanz gefüllt worden sind, werden sie schnell zugeschmolzen und dann gewogen.

Zur Bestimmung des Arsens wird das Aufsammlungsgefäß *E* von *A* gelöst und durch den Schliff *F* mit einem Zehnkugelrohr verbunden, das sich an eine kleine Waschflasche schließt. Das Zehnkugelrohr und die Waschflasche sind mit konz. Salpetersäure beschickt. Das in *E* abgewogene Diäthylarsin wird mittels reiner, trockner Kohlensäure in die Salpetersäure übergetrieben. Der Durchgang des Gasstromes durch die Apparatur wird mit einer sich an die Waschflasche anschließenden Saugpumpe erleichtert. Nach Beendigung der Operation werden das Zehnkugelrohr und die Waschflasche entleert und mit Wasser ausgespült. *E* wird zuerst mit Salpetersäure, dann mit Wasser sorgfältigst gereinigt. Die gesamte Menge Salpetersäure und Waschwasser wird auf geeignetes Volumen eingeengt und dann nach der früher angegebenen Methode behandelt.

Diäthylarsin bildet eine farblose, nach Knoblauch riechende Flüssigkeit vom Siedep. 105° bei 760 mm (Methode von Smith-Menzies). Besitzt große Affinität zum Sauerstoff, wird augenblicklich an der Luft oxydiert, entzündet sich aber — zum

Digitized by Google

Unterschiede von Dimethylarsin und Bis-diäthylarsin — bei gewöhnlicher Temperatur nicht von selbst.

0,1462 g Subst.: 21,85 ccm 0,0992 n-Bromatlös. — 0,2365 g Subst.: 35,56 ccm 0,0992 n-Bromatlös. — Mol.-Gew.-Best. (nach V. Meyer in einem mit Stickstoff gefüllten Apparat. Heizflüssigkeit: Anilin): 0,0513 g Subst.: 9,4 ccm Gas (18°, 743 mm[1])). — 0,0776 g Subst.: 14,3 ccm Gas (18°, 736 mm[1])).

$C_4H_{11}As$	Ber. As 55,91	Gef. As 55,58, 55,92
Mol.-Gew.	„ 134,1	„ 133, 134.

Diäthylarsin und salzsaure Sublimatlösung.

Diäthylarsin wird über die früher erwähnte Biginellische Lösung durch einen langsamen Strom von getrocknetem salzsäure- und sauerstoff-freiem Kohlendioxyd geleitet. Nach etwa 12 Stunden beobachtet man eine Ausscheidung von farblosen, glänzenden Krystallnadeln. Diese werden abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen. An der Luft beständig, wird die Verbindung, welcher die Zusammensetzung

$$(C_2H_5)_2AsCl,\ 2\,HgCl$$

zukommt, von kochendem Wasser zersetzt, wobei sich der durchdringende, schleimhautreizende Geruch von Diäthylarsinchlorid verbreitet. Durch Kaliumhydroxyd und Ammoniak wird die Verbindung dunkel gefärbt.

Zur Analyse der Verbindung wurde eine von Prof. Ramberg angegebene Methode[2]) benutzt, welche es gestattet, Arsen, Quecksilber und Chlor in *einer* Einwage zu bestimmen.

0,3223 g Subst.: 10,08 ccm 0,1001 n-Bromatlös. — 0,3092 g Subst.: 0,1921 g Hg, 0,2078 g AgCl. — 0,2693 g Subst.: 8,35 ccm 0,1001 n-Bromatlös., 0,1676 g Hg, 0,1811 g AgCl.

$C_4H_{10}AsHg_2Cl_3$	Ber. As 11,70	Hg 62,62	Cl 16,60
	Gef. „ 11,74, 11,63	„ 62,13, 62,23	„ 16,63, 16,64.

Diäthylarsinsäure.

70 g Diäthylarsinjodid werden mit 120 ccm Wasser in einem von Eis-Kochsalz-Kältemischung umgebenen Becherglase überschichtet. Man läßt unter Turbinieren 50 g 30-proc. Wasserstoffperoxyd langsam zutropfen. Nach beendigter Um-

[1]) Korrigiert für die Dampfspannung des Wassers.

[2]) Die Methode wird von Prof. Ramberg demnächst beschrieben.

Digitized by Google

setzung (sobald der Geruch von Diäthylarsinjodid verschwunden ist) wird das ausgeschiedene Jod abfiltriert und die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Ausbeute an getrocknetem Rohprodukt 38 g (85 Proc. der Theorie). Nach zweimaligem Umkrystallisieren, zuerst aus Toluol und dann aus Aceton, wird die Säure rein erhalten. Farblose Nadeln mit rhombischem Umriß. Schmelzp. 133—134° (korr.). Spielend leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther. Gleicht ihrem allgemeinen Charakter nach ihrer niederen Homologen, der Kakodylsäure.

0,1940 g Subst.: 0,2047 g CO_2, 0,1127 g H_2O. — 0,1737 g Subst. 0,1843 g CO_2, 0,1043 g H_2O — 0,1971 g Subst.: 23,90 ccm 0,0992 n-Bromatlös. — 0,1466 g Subst.: 17,57 ccm 0,1001 n-Bromatlös. — 0,1581 g Subst.: 18,96 ccm 0,1001 n-Bromatlös.

$C_4H_{11}AsO_2$	Ber. C 28,90	H 6,68	As 45,14	
	Gef. „ 28,78, 28,94	„ 6,50, 6,72	„ 45,09, 44,94, 44,99.	

0,2794 g Subst. verbrauchten 15,92 ccm, 0,1059 n-Barytwasser (Indicator: Phenolphtalein). — 0,3163 g Subst. verbrauchten 18,04 ccm 0,1059 n-Barytwasser.

Äquiv.-Gew. Ber. 166,1 Gef. 165,7, 165,6.

Silbersalz. Diäthylarsinsäure wird mit überschüssigem frisch gefälltem Silberoxyd $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade digeriert. Die Lösung wird mehrmals durch dasselbe Filter gegossen, bis sie klar durchläuft. Sie wird im Vakuum über Schwefelsäure bis zur beginnenden Krystallisation konzentriert, dann mit hochprocentigem Alkohol versetzt und das Silbersalz mit Äther ausgefällt. Bildet eine weiße, voluminöse Masse, die abgesaugt, mit Äther und Alkohol gewaschen und bei Lichtabschluß im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Das Salz besteht aus mikroskopischen, dicht verfilzten, farblosen Nadeln; von Licht und Wärme wird es zersetzt. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

0,2172 g Subst.: 16,27 ccm 0,1001 n-Bromatlös. — 0,3292 g Subst.: 0,1306 g Ag (Glühen im Porzellantiegel).

$C_4H_{10}AsO_2Ag$	Ber. As 27,46	Ag 39,53	
	Gef. „ 27,53	„ 39,67.	

Nitrat der Diäthylarsinsäure. Bildet sich im allgemeinen stets dann, wenn Diäthylarsinverbindungen mit Salpetersäure behandelt werden. Die überschüssige Salpetersäure wird auf dem Wasserbade verdunstet. Ein gelbliches Öl bleibt zurück, das beim Erkalten zu einer farblosen, schön krystallinischen Masse erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisiert, wird die Verbindung in langen, verfilzten Säulen erhalten. Schmelzp. 71—72°.

0,2169 g Subst.: 19,00 ccm 0,0992 n-Bromatlös. — 0,2068 g Subst.: 17,97 ccm 0,1001 n-Bromatlös.

Digitized by Google

$C_4H_{11}AsO_5N$ Ber. As 32,72 Gef. As 32,58, 32,59.

0,0965 g Subst. verbrauchten 8,38 ccm 0,1 n-Barytwasser (Indicator: Phenolphthalein).

Äquiv.-Gew. Ber. 114,5 Gef. 115

Bestimmung der Basenkonstante der Diäthylarsinsäure.

Die Basenkonstante k_b wurde aus Hydrolysenmessungen in Lösungen von Diäthylarsinsäure und Salpetersäure berechnet. Zur Ermittlung der Hydrolyse wurde die Wasserstoffionenkonzentration durch die Methylacetatkatalyse bestimmt.

Die Versuche wurden auf folgende Weise ausgeführt: In einem 25 ccm fassenden Erlenmeyerkolben wurde zu 10 ccm 0,4 n-Salpetersäure aus derselben Pipette ein gleich großes Volumen Diäthylarsinsäurelösung von bekanntem Gehalt gebracht. Der Kolben wurde sorgfältig verkorkt und in einem Thermostaten versenkt, dessen Temperatur während der Versuche auf $25^0 \pm 0{,}01$ gehalten wurden. Nachdem der Kolben konstante Temperatur angenommen hatte, wurde 1 ccm Methylacetat zugesetzt, durch Schütteln gut gemischt, worauf dem Kolben 2 ccm Lösung entnommen und mit etwa 0,1 n-Barytlösung titriert wurden. Der Kolben wurde sogleich wieder in den Thermostaten eingesenkt. Mit passenden Intervallen wurden 2 ccm der Lösung entnommen und mit derselben Barytlösung titriert. Als Indicator eignete sich Thymolphthalein, womit scharfer Farbenumschlag erhalten wurde. Die erste Titration entsprach fast vollständig der totalen Säurekonzentration (Salpetersäure + Diäthylarsinsäure).

In den folgenden Tabellen bedeuten: x die zur Zeit t (Min.), A die zur Zeit ∞ umgesetzte Estermenge, ausgedrückt in Kubikcentimeter Barytlösung, und k die Geschwindigkeitskonstante der Methylacetatzersetzung (mit Briggsschen Logarithmen berechnet).

Also:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A - x}.$$

A ist durch besondere Versuche ermittelt worden: 11,18, 11,19, 11,22, 11,25. *Mittel*: 11,21.

Tabelle I.

Salpetersäure 0,1914 Mol im Liter.

t	x	k	t	x	k
97	1,31	0,000556	93	1,24	0,000547
231	2,83	547	227	2,82	555
320	3,67	538	317	3,67	543
431	4,65	540	426	4,66	548
629	6,16	551	625	6,16	554
655	6,27	543	650	6,25	545
		$k = 0{,}000546$			$k = 0{,}000549$

Mittelwert k: 0,000548

Tabelle II.

Salpetersäure 0,1914 Mol im Liter.

Diäthylarsinsäure 0,3033 „ „ „

t	x	k	t	x	k
400	0,87	0,0000877	392	0,86	0,0000885
1491	2,87	861	1485	2,88	869
2187	3,94	860	2180	3,96	868
3010	5,13	887	3004	5,13	885
3511	5,59	854	3505	5,64	867
		$k = 0{,}0000868$			$k = 0{,}0000875$

Mittelwert k: 0,0000872

Digitized by Google

Tabelle III.

Salpetersäure 0,1914 Mol im Liter.
Diäthylarsinsäure 0,1914 „ „ „

t	x	k	t	x	k
352	1,40	0,000165	346	1,35	0,000161
1057	3,71	165	1053	3,70	165
1267	4,27	164	1263	4,27	165
1467	4,94	172	1469	4,90	170
1786	5,56	167	1783	5,52	165
2462	6,80	165	2460	6,85	167
		k = 0,000166			k = 0,000166

Mittelwert k: 0,000166

Tabelle IV.

Salpetersäure 0,1914 Mol im Liter.
Diäthylarsinsäure 0,1159 „ „ „

t	x	k	t	x	k
158	1,11	0,000287	156	1,12	0,000293
430	2,79	289	427	2,78	290
697	4,17	290	695	4,16	290
1441	6,97	293	1438	6,97	294
1584	7,35	292	1581	7,35	293
		k = 0,000290			k = 0,000292

Mittelwert k: 0,000291

Hieraus ergibt sich, unter der Annahme vollständiger Dissoziation:

$[(C_2H_5)_2AsO_2H]$	$[HNO_3]$	$[H^\cdot]$	$\frac{k_b}{K_w}$
0,3033	0,1914	0,0305	37
0,1914	0,1914	0,0580	40
0,1159	0,1914	0,1016	34

somit $k_b = 37 . K_w = 3{,}7 . 10^{-13}$.

Bestimmung der Säurekonstante der Diäthylarsinsäure.

Die Säurekonstante k_a der Diäthylarsinsäure wurde durch Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in Lösungen der Säure ermittelt. Zu diesem Zweck wurde die Indicatorenmethode von Sörensen[1]) benutzt.

Aus den von Bredig[2]) und Walker[3]) aufgestellten Gleichgewichtsgleichungen für amphotere Elektrolyte erhält man:

$$u = \frac{c - [H^\cdot] + \frac{K_w}{[H^\cdot]}}{1 + 2\frac{k_b}{K_w}[H^\cdot]},$$

$$k_a = \frac{[H^\cdot]^2}{u}\left[1 + \frac{k_b}{K_w}u\right] - \frac{K_w}{u},$$

[1]) Sörensen, Enzymstudien II. Bio. Z. **21**, 131 (1909); Ergebn. der Physiol., herausg. von Asher u. Spiro XII, 394 (1912).

[2]) Z. El. Ch. **6**, 33 (1899); **10**, 245 (1904).

[3]) Walker, Ph. Ch. **49**, 82 (1904); **51**, 706 (1905).

Digitized by Google

wo u = die Konzentration der undissoziierten und c = die totale Konzentration der amphoteren Substanz.

Wenn k_b, c und $[H^{\cdot}]$ bekannt sind, kann man also k_a berechnen.

Da Sörensen die Vergleichsgemische bei 18° auf elektrometrischem Wege geeicht hat, wurden die Messungen bei Zimmertemperatur (15—18°) ausgeführt. Für k_b/K_w wurde der bei + 25° erhaltene Wert benutzt, da dieser sich nur wenig mit der Temperatur verändert[1]). Vergleichsflüssigkeiten: 5,7—5,8—5,9—6,0—6,1—6,2—6,3 Citrat + HCl.

5,7 Citrat + HCl beispielsweise bedeutet ein Gemisch von 5,7 ccm 0,1 mol. Lösung von sek. Natriumcitrat und 4,3 ccm (also auf 10 ccm) 0,1 n-Salzsäure.

Indicator: Methylorange (4 Tropfen 0,1 ‰ wäßriger Lösung zu 10 ccm der Versuchsflüssigkeit).

Zusammenfassung der Resultate.

$[(C_2H_5)_2AsO_2H]$	Vergleichsflüssigkeit (Citrat + HCl)	P_H	k_a
0,5315	5,7	4,04	$3{,}2 \cdot 10^{-7}$
0,2658	nahe 5,7	4,05	$3{,}2 \cdot 10^{-7}$
0,1329	5,7—5,8	4,06	$3{,}4 \cdot 10^{-7}$
0,0665	5,9—6,0	4,14	$2{,}7 \cdot 10^{-7}$
0,0333	6,1	4,20	$2{,}7 \cdot 10^{-7}$
0,0167	6,3	4,26	$2{,}9 \cdot 10^{-7}$
			$k_a = 3{,}0 \cdot 10^{-7}$

Für Kakodylsäure berechnete J. Johnston[2]) aus Leitfähigkeitsmessungen $k_b/K_w = 32$, $k_a = 6{,}4 \cdot 10^{-7}$, während B. Holmberg[3]) mittels der Diazoessigestermethode $k_b/K_w = 51$, $k_a = 7{,}5 \cdot 10^{-7}$ fand.

[1]) Lundén, Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen. Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge von Ahrens, Stuttgart (Enke) 14, 67 (1908).

[2]) B. 37, 3625 (1904).

[3]) Ph. Ch. 70, 153 (1910).

Digitized by Google

Über die Synthese von Pyrazolaldehyden II;[1]

von *C. A. Rojahn* und *Alexander Seitz.*

(Aus den Pharmazeutischen Instituten der Universität Frankfurt und der Technischen Hochschule Braunschweig.)

(Eingelaufen am 14. April 1924.)

Im ersten Teil wurde von Rojahn und Fahr festgestellt, daß die üblichen Aldehyddarstellungsmethoden in der Pyrazolreihe keine Erfolge ergaben, daß es aber möglich sei, aus den Säurechloriden der verschiedensten 1-Phenyl-pyrazol-4-carbonsäuren mittels Palladium und Wasserstoff (nach Rosenmund[2]) die entsprechenden Aldehyde in verhältnismäßig guter Ausbeute zu gewinnen. Rojahn und Fahr untersuchten solche Säurechloride, deren reaktive Gruppe sich an einem beiderseits von Kohlenstoffatomen flankierten C-Atom befindet, also Derivate der 4-Stellung.

Der Zweck vorliegender Arbeit sollte es nun sein, *die* Säurechloride in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, deren Chloridgruppe an einem der in Nachbarschaft zum Stickstoff befindlichen Kohlenstoffatome 3 oder 5 sitzt. Betrachtet man bei den Pyrazolen die verschiedene Haftfestigkeit der Carboxylgruppe in 3 (5) und 4-Stellung, die ungleiche Oxydierbarkeit der Methylgruppen dieser Stellungen, ferner z. B. die große Reaktionsverschiedenheit der α-, β- und γ-Methyl-pyridine und -chinoline, bei denen in bezug auf die N-Nachbarschaft ähnliche Verhältnisse, wie bei den Pyrazolen obwalten, so war ein abweichendes Verhalten der 3-(5)Aldehyde bzw. Säurechloride von denen der 4 Stellung nicht unwahrscheinlich. In der Tat konnten Unterschiede festgestellt werden. In dieser Richtung sollen demnächst auch andere heterocyclische Säurechloride untersucht werden.

Bei den Reduktionen benutzten wir in Übereinstimmung mit der Arbeit von Rojahn und Fahr 5-proc. $BaSO_4$-Katalysator, ferner Palladium–Kieselgur, sowie nach dem Vorschlage von C. Mannich Palladium–Tierkohle, und zwar mit gleichem Erfolge.

Ein Einfluß auf die Aldehydausbeute durch Zusatz des von Rosenmund und Zetzsche[3]) empfohlenen geschwefelten Chinolins (Regulator S

[1]) Aus der Inauguraldissertation Frankfurt a. M. 1924. I. Teil: A. 434, 252 (1923).

[2]) B. 51, 578, 585, 594 (1918); 54, 425 (1921).

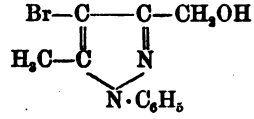
[3]) B. 54, 436 (1921).

Digitized by Google

konnte von uns ebensowenig, wie von Rojahn und Fahr festgestellt werden. Von letzteren wurde die Beobachtung gemacht, daß der einer Bombe entnommene, oder elektrolytisch dargestellte Wasserstoff durch Überleiten über eine glühende Kupferspirale und Durchleiten durch eine große Trockenbatterie sehr sorgfältig von Spuren Sauerstoff und Feuchtigkeit befreit werden mußte, da sonst die Aldehydbildung fast vollständig auf Kosten einer Anhydridbildung zurückgedrängt wurde.

Bei den Säurechloriden der 3- und 5-Stellung war jedoch ein so subtiles Arbeiten nicht notwendig. Wenn auch die Ausbeute an Aldehyd ohne Spirale scheinbar etwas geringer war, so konnte doch in keinem Falle Anhydridbildung festgestellt werden. Demnach scheinen die Chloride der Pyrazol-4-carbonsäuren empfindlicher und reaktionsfähiger zu sein, als die der 3- und 5-Carbonsäuren, in denen die Carboxylgruppe in Nachbarschaft zum Stickstoff steht. Diese Beobachtung scheint auch in Einklang zu stehen mit der bei anderen Gelegenheiten bemerkten chemischen Bevorzugung der 4-Stellung der Pyrazole. Wird doch z. B. in einem in 3- und 4-Stellung unsubstituierten Pyrazol zunächst der Wasserstoff der 4-Stellung durch Halogen ersetzt, ferner eine in 4-Stellung befindliche Methylgruppe leichter zur Carboxylgruppe oxydiert, als eine solche in 3- oder 5-Stellung und ferner ist die Friedel-Craftssche Ketonsynthese bei in 4-Stellung unsubstituierten Pyrazolen leicht ausführbar.

Über den Unterschied gegenüber den Säurechloriden der 4-Stellung bei der Reduktion sei folgendes erwähnt: Rojahn und Fahr beobachteten meistens eine Reduktion über die Aldehydstufe hinaus bis zu den entsprechenden Methylderivaten. Während es ihnen nicht gelang die Ester und Alkohole zu fassen, die normalerweise nach Rosenmund entstehen sollten, ergaben die von uns untersuchten Säurechloride bis zu drei Reduktionsprodukte. Neben dem Aldehyd entstand bei der Reduktion des 1-Phenyl-4-brom-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäurechlorides der entsprechende primäre Alkohol,



bei dem 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäurechlorid eine größere Menge 1-Phenyl-3,5-dimethyl-pyrazol. Alle anderen von uns untersuchten Chloride gaben neben den Aldehyden ölige Produkte, die sich bei näherer Untersuchung als Pyrazole erwiesen, die um eine Methylgruppe ärmer waren, als die erwarteten. Die Säurechloridgruppe war herausgesprungen und Wasserstoff an ihre Stelle getreten.

Digitized by Google

Um die Frage, in welcher Form dieses Kohlenstoffatom das Molekül verlassen hatte, zu beantworten, wurden einige Versuche in dieser Richtung angestellt. Es ergab sich, daß bei der Reaktion Kohlenoxyd abgespalten wird, das durch eine vorgelegte verdünnte Blutlösung nachgewiesen wurde. Ob schon das Säurechlorid bei der Hydrierung im Sinne der Gleichung

$$R \cdot CO \cdot Cl \xrightarrow{2H} RH + CO + HCl$$

zerlegt wird, oder ob der Aldehyd teilweise in das Pyrazol und CO zerfällt,

$$R \cdot COH \longrightarrow R \cdot H + CO,$$

läßt sich nicht entscheiden.

Während die von Rojahn und Fahr hergestellten 4-Aldehyde gut krystallisierende Körper darstellen, bilden die 3- und 5-Aldehyde mit Ausnahme des 1-Phenyl-4-brom-5-methylpyrazol-3-aldehyds ölige Körper. An der Luft oxydieren sie sich leicht zur Säure. Die Isolierung bzw. der Nachweis der Aldehyde geschah mit Hilfe der Natriumbisulfitverbindungen, Oxime, Semicarbazone, Phenylhydrazone und Aminoguanidinderivate.

Im allgemeinen zeigen die Aldehyde das Verhalten aromatischer Aldehyde, reduzieren ammoniakalische Silberlösung und färben fuchsinschweflige Säure rot. Mit Cyankali entstand aus dem 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-3-aldehyd das entsprechende Oxynitril. Wiederholte Versuche mit dem 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3-aldehyd mittels Cyankalium eine „Pyrazoloinkondensation" nach Art der Benzoinbildung auszuführen, verliefen negativ und bewiesen, daß der „aromatische Charakter" dieser heterocyclischen Verbindungen nicht in allen Fällen ausreicht.

Bemerkenswert ist ferner das Versagen der Cannizzaroschen Reaktion. Selbst nach längerem Kochen der Aldehyde mit alkoholischer Kalilauge konnten nur geringe Spuren gebildeter Carbonsäure nachgewiesen werden, während die Alkoholkomponente sich, wenn überhaupt gebildet, durch Verharzung dem Nachweis entzog. Ähnliche Beobachtungen machten Hans Fischer und Walter Zerweck[1]) bei den Pyrrolaldehyden.

Die Apparatur war die von Rosenmund[2]) angegebene. Es wurde für zweckmäßig befunden in das Reduktionsrohr 10—15 etwa 5 mm lange Glasrohrstücke (nach Art der Raschig-Ringe) zu bringen, wodurch

[1]) B. 56, 519 (1923). [2]) B. 54, 432 (1921).

Digitized by Google

der Wasserstoff längere Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung blieb und sich der Katalysator nicht so leicht am Boden festsetzte. Auch wurden mehrere Reduktionsrohre hintereinandergeschaltet, um den Wasserstoff besser auszunutzen.

Bei der Darstellung des bereits beschriebenen 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolcarbonsäureesters[1]) erhielten wir einmal auf späterhin nicht mehr reproduzierbare Weise aus der Acetbrenztraubensäure und Phenylhydrazin an Stelle des 3-Carbonsäureesters fast ausschließlich den stellungsisomeren 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-carbonsäureester. Claisen[1]) gibt an, daß sich bei der Verarbeitung fabrikmäßig großer Portionen kleine Mengen der isomeren Säure bilden. Da die Schmelzpunkte um 84° auseinanderliegen, ist eine Verwechselung, oder das Vorliegen eines unreinen Gemisches ausgeschlossen. Die Bedingungen für die fast ausschließliche Bildung des 5-Carbonsäureesters sollen noch näher untersucht werden.

Da kein anderer Weg zur Darstellung dieser 5-Carbonsäure bekannt war, konnten nach Verbrauch des Materials weitere Versuche nicht angestellt werden. Der dieser Säure entsprechende Aldehyd ist insofern bemerkenswert, als es von ihm gelang zwei Oxime (146° und 179°) und zwei Semicarbazone (166° und 195°) zu erhalten, von denen die niedrig schmelzende in die höher schmelzende Modifikation übergeführt werden konnte.

Vorliegende Arbeit wurde durch Mittel der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft und durch Überlassung von Präparaten durch die Höchster und Elberfelder Farbwerke ermöglicht. Es sei auch an dieser Stelle dafür bestens gedankt.

Beschreibung der Versuche.

1-Phenyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäurechlorid.

25 g der nach der Vorschrift von Claisen und Rosen[1]) aus Acetbrenztraubensäure und Phenylhydrazin dargestellten 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäure vom Schmelzp. 106° wurden mit 150 g Thionylchlorid durch 3stündiges Kochen auf dem Wasserbade in das Säurechlorid übergeführt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids wurde der Kolbenrückstand im Vakuum destilliert. Unter 15 mm

[1]) A. 278, 288 (1894); B. 20, 2089 (1887).

Digitized by Google

(40 mm) Druck ging das Säurechlorid zwischen 115—145° (187°) als farbloses Öl über, das in der Vorlage zu Krystallen erstarrte., Ausbeute 23 g = 87 Proc. der Theorie.

Aus Ligroin krystallisiert es in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 85°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwerer in Äther und Petroläther.

0,3285 g Subst.: 0,2116 g AgCl.

$C_{11}H_9ON_2Cl$ Ber. Cl 16,08 Gef. Cl 15,94.

Anilid. 2,2 g ($^1/_{100}$ Mol) des Säurechlorids in 25 ccm Äther gelöst gaben mit einer ebenfalls ätherischen Lösung von 1 g Anilin in 25 ccm Äther versetzt in quantitativer Ausbeute das aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 138° krystallisierende Anilid.

0,1448 g Subst.: 19,3 ccm N (24°, 763 mm).

$C_{17}H_{15}ON_3$ Ber. N 15,16 Gef. N 15,38.

1-Phenyl-5-methylpyrazol-3-aldehyd.

Je 5 g des 3-Carbonsäurechlorids wurden in 20 ccm Xylol gelöst und sowohl unter Zugabe von 10 mg geschwefeltem Chinolin als auch ohne diesen „Regulator" und 1,2 g 5-proc. $BaSO_4$-Pd-Katalysator, der in 6 Portionen im Laufe der Reduktion zugesetzt wurde mit Wasserstoff reduziert. Die Dauer betrug bei Gegenwart des Regulators 10—12 Stunden, ohne Regulator 4—5 Stunden. Nach dem Filtrieren wurde die Xylollösung mit 15 ccm Natriumbisulfitlösung geschüttelt und die körnig ausgeschiedene Bisulfitverbindung am nächsten Tage abgesaugt. Um den Aldehyd in Freiheit zu setzen, wird diese in Wasser gelöst, mit Alkali versetzt, 5 Minuten schwach erwärmt und nach dem Abkühlen ausgeäthert. Der nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende ölige Rückstand wird im Vakuum destilliert, wobei der Aldehyd bei etwa 185° unter 22 mm Druck als fast farbloses Öl übergeht, das in einer Kältemischung zwar glasig erstarrt, beim Erwärmen auf Zimmertemperatur aber wieder flüssig wird; $d_{15} = 1{,}155$. Bei späteren Reduktionen wurde der Aldehyd stets durch Destillation der Xylollösungen direkt gewonnen. Die Ausbeute betrug meistens 60—70 Proc.

0,1342 g Subst.: 0,3497 g CO_2, 0,0648 g H_2O. — 0,1527 g Subst.: 19,7 ccm N (18° 762 mm).

Digitized by Google

$C_{11}H_{10}ON_2$	Ber. C 70,94	H 5,42	N 15,05
	Gef. „ 71,1	„ 5,4	„ 15,17

Phenylhydrazon. 2,9 g Bisulfitverbindung in 50 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 1,5 g Phenylhydrazinchlorhydrat und 1 g Kaliumacetat in 20 ccm Wasser versetzt, ergab das aus verdünntem Eisessig krystallisierende Phenylhydrazon vom Schmelzp. 173°.

0,2166 g Subst.: 38,2 ccm N (21°, 757 mm.)

$C_{17}H_{16}N_4$ Ber. N 20,27 Gef. N 20,39

Semicarbazon. 1 g Aldehyd in 20 ccm Alkohol gelöst, gab mit einer Lösung von 3,7 g Semicarbazidchlorhydrat und 3,3 g Kaliumacetat in 10 ccm Wasser im Laufe einiger Tage in quantitativer Ausbeute das aus Alkohol krystallisierende Semicarbazon vom Schmelzp. 183°.

0,0756 g Subst.: 18,5 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{12}H_{13}ON_5$ Ber. N 28,82 Gef. N 28,65.

Oxim. 1,0 g Aldehyd wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1 g Kaliumacetat und 0,7 g Hydroxylaminhydrochlorid in 5 ccm Wasser versetzt. Farblose Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 166°.

0,1042 g Subst.: 19,4 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{11}H_{11}ON_3$ Ber. N 20,9 Gef. N 21,2

Salpetersaures Aminoguanidinderivat.

Der durch Kochen mit Sodalösung aus 1 g Bisulfitverbindung freigemachte Aldehyd wird mit Äther aufgenommen und mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 1 g Amidoguanidinnitrat und einigen Tropfen Salpetersäure geschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers fällt das Derivat in dicken Flocken aus, die aus Wasser wiederholt umkrystallisiert den Schmelzp. 155° haben. Die Analyse deutet auf die Anwesenheit von 1 Mol. Krystallwasser hin, das sich jedoch ohne Zersetzung nicht völlig vertreiben läßt.

0,1163 g Subst.: 30,35 ccm N (19°, 760 mm). 0,0857 g Subst.: 22,65 ccm N (18°, 746 mm.)

$C_{12}H_{17}O_4N_7$ Ber. N 30,34 Gef. N 30,49, 30,33.

Oxynitril. 2 g Bisulfitverbindung wurden in 5 ccm Wasser aufgeschlämmt, hierzu eine Lösung von 2 g Cyankali in 25 ccm Wasser gegeben und einige Zeit geschüttelt. Dann wurde das gebildete Nitril mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten hinterblieben 0,85 g gelbe Nadeln, die, aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther krystallisiert, den Schmelzp. 121° zeigten. Das Oxynitril ist leicht löslich in Alkohol, Essigester und Benzol, schwer in Petroläther.

0,1044 g Subst.: 17,8 ccm N (19°, 751 mm).

$C_{13}H_{11}ON_3$ Ber. N 19,72 Gef. N 19,70.

Digitized by Google

1-Phenyl-pyrazol-5-carbonsäurechlorid.

Die nach der Vorschrift von Claisen und Rosen[1]) erhaltene 1-Phenyl-pyrazol-5-carbonsäure gab, mit der sechsfachen Menge Thionylchlorid erhitzt, das Säurechlorid. Dieses destilliert unter 15 mm Druck bei 152° und erstarrt in der Vorlage zu farblosen Krystallen, die aus Ligroin in langen Nadeln vom Schmelzp. 53° krystallisieren. Ausbeute gleich der angewandten Menge Säure.

0,1614 g Subst.: 18,9 ccm N (16°, 752 mm).

$C_{10}H_7ON_2Cl$ Ber. N 13,6 Gef. N 13,7.

1-Phenyl-pyrazol-5-aldehyd.

12 g 1-Phenyl-pyrazol-5-carbonsäurechlorid wurden in 36 ccm Xylol gelöst, unter Zugabe von 1,5 g Katalysator und unter Vorschaltung einer glühenden Kupferspirale im Verlaufe von $4^1/_2$ Stunden reduziert. Die abfiltrierte Xylollösung gab beim Schütteln mit Bisulfit nur 1,6 g Bisulfitverbindung vom Schmelzp. 160°. Die abfiltrierte Bisulfitlösung schied nach dem Übersättigen mit Soda beim Erwärmen auf dem Wasserbade etwa 1,5 g eines gelben Öles ab, das starken Aldehydcharakter zeigte. Zur genauen Siedepunktsbestimmung war die Menge zu gering. Sowohl aus dieser Ölausscheidung, als aus der Bisulfitverbindung wurden dieselben nachstehend beschriebenen Derivate erhalten, wodurch der Aldehyd identifiziert wurde. Die obige Xylollösung wurde nach dem Durchschütteln mit Natriumcarbonatlösung und Trocknen im Vakuum destilliert, wobei eine Hauptfraktion (3,2 g) unter 15 mm Druck bei 125 bis 130° überging, während bei höherer Temperatur nur noch wenige Tropfen destillierten, die Aldehydreaktion gaben. Bei gewöhnlichem Druck siedet die Hauptfraktion bei 246—250°, ein Siedepunkt, der mit dem des 1-Phenylpyrazols (246,5°) übereinstimmt.

Die weitere Identifizierung gelang durch Darstellung des Jodmethylates, das, aus Alkohol–Äther krystallisiert, etwa den in der Literatur angegebenen Schmelzp. 178—179° zeigte.[2])

Auch die Analyse bestätigte die Übereinstimmung.

0,1108 g Subst.: 0,0912 g AgJ.

$C_{10}H_{11}N_2J$ Ber. J 44,37 Gef. J 44,49.

---

[1]) A. 278, 279 (1894).; B. 20, 2089 (1887).

[2]) Beilstein IV, 496. 3. Aufl.

Digitized by Google

Semicarbazon des Aldehyds. Aus Wasser umkrystallisiert. Schmelzpunkt 168°.

0,0728 g Subst.: 19,7 ccm N (22°, 752 mm).

$C_{11}H_{11}ON_5$ Ber. N 30,7 Gef. 30,98.

Oxim. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 177°.

0,0980 g Subst.: 18,6 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{10}H_9ON_3$ Ber. N 22,46 Gef. N 22,1.

Salpetersaures Aminoguanidinderivat. Aus Wasser krystallisiert. Schmelzp. 192°.

0,0812 g Subst.: 23,9 ccm N (18°, 744 mm).

$C_{11}H_{12}N_6.HNO_3$ Ber. N 33,68 Gef. N 33,8.

1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-5-carbonsäurechlorid.

100 g der durch Kondensation von Acetonoxalester und Phenylhydrazin erhaltenen, unscharf bei 160—170°, also bedeutend höher als die 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäure (106°) schmelzenden Säure wurden mit 500 g Thionylchlorid umgesetzt und nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids im Vakuum fraktioniert, wobei hauptsächlich zwei Destillate erhalten wurden: I. 180—185° (14 mm), II. 185 bis 215° (14 mm), von der ersten Fraktion etwa doppelt soviel als von der zweiten. Bei nochmaliger Destillation des ersten Anteils ging die Hauptmenge zwischen 160—164° (17 mm) über und erstarrte in der Vorlage krystallinisch. Auf Ton abgepreßt, schmolz der Körper bis auf kleine Flitterchen zwischen 39 und 41°. Durch Verseifen dieses Säurechlorids mit Kalilauge und Ausfällen mit Schwefelsäure erhielten wir die 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-5-carbonsäure von dem in der Literatur angegebenen Schmelzp. 190°.

Zur weiteren Identifizierung wurde aus dem Säurechlorid mittelst alkoholischem Ammoniak das Säureamid hergestellt das ebenfalls den Schmelzpunkt des Säureamids der 5-Carbonsäure (181°) zeigte. Aus den anderen Vakuumfraktionen konnte unter großen Verlusten auch etwas 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäurechlorid vom Schmelzp. 82° isoliert werden.

Analyse des 5-Carbonsäurechlorids:

0,1820 g Subst.: 0,1178 g AgCl.

$C_{11}H_9ON_2Cl$ Ber. Cl 16,07 Gef. Cl 16,01.

Digitized by Google

1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-5-aldehyd.

13,7 g Säurechlorid wurden, in der vierfachen Menge Xylol gelöst, unter Zusatz von 2,9 g Katalysator in der üblichen Weise in 2 Rohren verteilt reduziert (glühende Cu-Spirale vorgeschaltet). Die Reduktion war nach 3 Stunden beendet. Durch Bisulfitlauge schieden sich nur 3,3 g Doppelverbindung aus. Die abgetrennte Xylollösung wurde im Vakuum destilliert, wobei von 140° ab ein goldgelbes Öl mit typischem Pyrazolgeruch überging.

Eine Destillation dieses Öls unter gewöhnlichem Druck ergab eine Hauptfraktion (etwa 5 g) vom Siedep. 250—260°. Dieser Siedepunkt stimmt etwa mit dem des 1-Phenyl-3-methyl-pyrazols (254—255°) und nicht mit dem des normalerweise zu erwartenden 1-Phenyl-3,5-dimethyl-pyrazols (273°) überein. Zur weiteren Identifizierung stellten wir noch das Jodmethylat dar, das bei etwa 140° schmolz und somit dem Schmelzpunkt des Jodmethylats des 1-Phenyl-3-methyl-pyrazols (144°) nahe kam. Das Jodmethylat des 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazols dagegen soll den Schmelzp. 190° besitzen.

Sowohl aus der abgeschiedenen Bisulfitverbindung, als auch aus der abgetrennten Bisulfitlauge konnte der Aldehyd durch Erwärmen mit Alkali frei gemacht werden. Wegen der flüssigen Beschaffenheit wurde auf eine Reinigung verzichtet.

Semicarbaxone. 2 g Bisulfitverbindung, in der schon mehrfach beschriebenen Weise mit Semicarbazid umgesetzt, gaben einen feinkörnigen weißen Niederschlag, der, aus verdünntem Methylalkohol mehrmals krystallisiert, in 2 Körper vom Schmelzp. 166 und 195° zerlegt werden konnte. Wurde der niedrig schmelzende Anteil beim Umkrystallisieren mit dem höher schmelzenden Teil geimpft, so bekam man stets neben dem Körper vom Schmelzp. 166° den vom Schmelzp. 195°.

(Das Semicarbazon des 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-3-aldehydes schmilzt bei 183°).

Körper 166°: 0,1139 g Subst.: 28,9 ccm N (18°, 740 mm).
Körper 195°: 0,1340 g Subst.: 33,2 ccm N (18°, 756 mm).

$C_{12}H_{13}ON_5$ Ber. N 28,8 Gef. N 28,98, 28,91.

Oxime. Aus 2 g Bisulfitverbindung in der üblichen Weise dargestellt.

Die Ausscheidung ließ sich durch fraktionierte Krystallisation aus verdünntem Methylalkohl in zwei Körper vom Schmelzp. 146 und 179° zerlegen (das Oxim des 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3-aldehydes hat den Schmelzpunkt 166°).

Digitized by Google

Auch hier gelang es, den tiefer schmelzenden Anteil teilweise in den höher schmelzenden durch Impfen umzuwandeln.

Körper 146°: 0,1462 g Subst.: 27,2 ccm N (19°, 740 mm).
Körper 179°: 0,1201 g Subst.: 21,7 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{11}H_{11}ON_3$ Ber. N 20,9 Gef. N 21,17, 21,11.

Salpetersaures Aminoguanidinderivat. Aus 1 g Bisulfitverbindung in der früher beschriebenen Weise. Aus Wasser krystallisiert, hat die Verbindung den Schmelzp. 196°.

0,1422 g Subst.: 39,2 ccm N (18°, 763 mm).

$C_{12}H_{15}O_3N_7$ Ber. N 32,1 Gef. N 32,3.

1-Phenyl-4-brom-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäure.

33 g 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäure werden in 50 ccm Eisessig gelöst und hierzu langsam tropfenweise eine Lösung von 15 g Brom in 25 ccm Eisessig zugegeben. Nach 1-stündigem Stehen wird zur Beendigung der Reaktion einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Die bromierte Säure scheidet sich beim Erkalten fast quantitativ aus.

Aus Wasser krystallisiert die Säure in fast weißen Nadeln vom Schmelzp. 184°.

0,1146 g Subst.: 0,1982 g CO_2, 0,0319 g H_2O. — 0,1432 g Subst.: 12,4 ccm N (19°, 762 mm). — 0,1282 g Subst.: 0,0860 g AgBr.

$C_{11}H_9O_2N_2Br$ Ber. C 46,98 H 3,23 N 9,96 Br 28,43
Gef. „ 47,19 „ 3,12 „ 10,15 „ 28,54.

1-Phenyl-4-brom-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäurechlorid.

30 g der vorstehenden Säure, mit Thionylchlorid umgesetzt, ergaben bei der Vakuumdestillation, bei der es nicht unzersetzt übergeht, etwa 20 g Säurechlorid. Bei einer Wiederholung wurde daher der nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids hinterbleibende Rückstand direkt aus Petroläther krystallisiert und auf diese Weise etwa die der angewandten Säure entsprechende Menge Säurechlorid erhalten. Lange seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 78°.

0,09855 g Subst.: 8,14 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{11}H_8ON_2BrCl$ Ber. N 9,35 Gef. N 9,6,

1-Phenyl-4-brom-5-methyl-pyrazol-3-aldehyd.

8,7 g Säurechlorid unter Zusatz von 1,0 g Katalysator wie üblich innerhalb 7 Stunden reduziert, gaben bei der Aufarbeitung 4 g Bisulfitverbindung. Beim Erwärmen der wäßrigen

Digitized by Google

Lösung der Bisulfitverbindung mit Soda trat ein blumenartiger Geruch auf und der abgeschiedene Aldehyd erstarrte beim Abkühlen krystallinisch. Aus Petroläther umkrystallisiert, lange feine Nadeln vom Schmelzp. 71°.

0,1208 g Subst.: 11,4 ccm N (21°, 741 mm).

$C_{11}H_9ON_2Br$ Ber. N 10,57 Gef. N 10,68.

Aus der abgetrennten Bisulfitlauge schied sich nach einiger Zeit ein in Alkohol schwer löslicher Körper vom Schmelzp. 166 bis 167° aus, der keine Aldehydreaktion gab und sich als das *1-Phenyl-3-oxymethyl-4-brom-5-methyl-pyrazol* identifizieren ließ.

0,1299 g Subst.: 12,4 ccm N (22°, 742 mm).

$C_{11}H_{11}ON_2Br$ Ber. N 10,52 Gef. N 10,78.

Acetat des Carbinols. Durch 2-stündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat. Aus verdünntem Alkohol, Nadeln vom Schmelzp. 108°.

0,1364 g Subst.: 0,0852 g AgBr.

$C_{13}H_{13}O_2N_2Br$ Ber. Br 25,8 Gef. Br 26,5.

1-Phenyl-4-brom-5-methyl-pyrazol.

Die Xylollösung von der Darstellung des 4-Brom-3-aldehyds, die durch Bisulfitlauge vom Aldehyd befreit war, wurde im Vakuum destilliert. Unter 25 mm Druck destillierten zwischen 120 und 140° etwa 5 g einer hellen Flüssigkeit, die keinen Aldehydcharakter zeigte. Bei abermaliger Destillation ging der größte Teil bei etwa 130° über.

0,1536 g Subst.: 0,2680 g CO_2, 0,0523 g H_2O. — 0,1282 g Subst.: 13,2 ccm N (17°, 746 mm). — 0,1162 g Subst.: 0,0926 g AgBr.

$C_{10}H_9N_2Br$ Ber. C 50,64 H 3,83 N 11,82 Br 33,71
Gef. „ 50,8 „ 3,81 „ 11,9 „ 33,91.

Zur weiteren Identifizierung wurde aus dem nach Claisen und Rosen[1]) dargestellten 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol vom $Kp._{720}$ 254—255° durch Bromieren in Eisessig das Brompyrazol gewonnen, das in seinem Siedepunkt und sonstigen Verhalten mit dem obigen übereinstimmte.

0,2015 g Subst.: 0,1601 g AgBr.

$C_{10}H_9N_2Br$ Ber. Br 33,71 Gef. Br 33,81.

[1]) A. 278, 290 (1894).

Digitized by Google

Jodmethylat. I. Aus dem durch Reduktion erhaltenen Pyrazol durch Erhitzen mit Jodmethyl im Rohre. Aus Alkohol–Äther Nadeln vom Schmelzp. 206°.

0,1450 g Subst.: 9,4 ccm N (15°, 748 mm).

$C_{11}H_{12}N_2BrJ$ Ber. N 7,39 Gef. N 7,56.

II. Aus dem durch Bromierung des 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol erhaltenen Brompyrazol in derselben Weise. Schmelzp. 204—205°. Mischschmelzpunkt keine Depression.

Oxim des 1-Phenyl-4-brom-5-methyl-pyrazol-3-aldehyds.

In der üblichen Weise dargestellt. Aus Alkohol Nadeln vom Schmelzpunkt 194°.

0,1080 g Subst.: 14,1 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{11}H_{10}N_3OBr$ Ber. N 15,0 Gef. N 15,17.

Semicarbazon. Aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 217°.

0,1434 g Subst.: 26,6 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{12}H_{13}ON_5Br$ Ber. 21,8 Gef. N 21,5.

Salpetersaures Aminoguanidinderivat. Aus Wasser krystallisiert Schmelzp. 193°.

Analyse deutet auf 1 Mol Krystallwasser, das jedoch durch Trocknen nicht ohne weitergreifende Zersetzung zu entfernen war.

0,0908 g Subst.: 19,5 ccm N (21°, 749 mm). — 0,1014 g Subst.: 21,4 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{12}H_{16}O_4N_7Br$ Ber. N 24,38 Gef. N 24,57, 24,49.

1-Phenyl-4-chlor-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäure.

Eine Lösung der nach Claisen und Rosen[1]) dargestellten 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäure in Chloroform wird mit Chlor in der Kälte gesättigt. Die sich zwischendurch ausscheidenden Krystalle werden durch weitere Chloroformzugabe wieder in Lösung gebracht. Nach mehrstündigem Stehen wird das Chloroform abdestilliert und der halbfest hinterbleibende Rückstand in 10-proc. Sodalösung gelöst und die Säure in der Kälte durch verdünnte Säure ausgefällt. Aus Eisessig–Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, schmilzt die Säure bei 221°.

Sie ist in Wasser schwer, in Eisessig und Alkohol leicht löslich.

0,1284 g Subst.: 0,2633 g CO_2, 0,0443 g H_2O. — 0,1038 g Subst.: 10,5 ccm N (18°, 758 mm). — 0,1662 g Subst.: 0,1016 g AgCl.

$C_{11}H_9O_2N_2Cl$ Ber. C 55,81 H 3,83 N 11,81 Cl 14,99
Gef. „ 55,95 „ 3,86 „ 11,83 „ 15,1.

[1]) A. 278, 279 (1894).

Digitized by Google

Über die Addition ein- und mehrwertiger Alkohole und Thioalkohole an Azodicarbonsäure-ester;

von *Otto Diels* und *Carl Wulff*.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingelaufen am 15. April 1924.)

Die Neigung der orange gefärbten *Azo*ester:

ROOC.N:N.COOR

in den *Hydrazo*-Typus überzugehen, ist so groß, daß sie mit Aminen[1]) der verschiedensten Art, mit Enolen[2]), Phenolen[3]), ferner mit Verbindungen mit „saurer" Methylen-gruppe[4]), wie Cyanessigester oder Malonester, ja sogar mit Kohlenwasserstoffen, wie Isopren oder Cyclopentadien[5]), *farblose*, beständige und vielfach zu mannigfaltigen Umsetzungen befähigte *Additionsprodukte* bilden.

Die Beobachtung, daß auch in solchen Fällen, wo beim Zusammenbringen gewisser Stoffe in *alkoholischer* Lösung mit Azoester diese selbst nicht verändert wurden, Entfärbung des Azoesters eintrat, konnte darauf deuten, *daß auch Alkohole sich an Azoester anzulagern vermögen.*

Natürlich war es auch denkbar, daß die Entfärbung des Azoesters auf seiner dehydrierenden Wirkung auf die Alkohole beruht, wobei diese in Aldehyde übergehen müßten.

Nach dem Ergebnis der vorliegenden Untersuchung liegen die Dinge indessen anders, und die zuletzt angedeutete Möglichkeit scheidet aus.

In allen Fällen — beim Methyl-, Äthyl-, Isobutyl- und Amylalkohol, Äthylenglykol und Äthyl-mercaptan — verläuft die Reaktion, wenn auch verschieden schnell, prinzipiell in

[1]) B. **44**, 3021 (1911); **46**, 2008 (1913); **47**, 2044 (1914); **54**, 213 (1921); **55**, 2443 (1922); **56**, 561 (1923); A. **429**, 1 (1922).

[2]) B. **55**, 1524 (1922).

[3]) Otto Fuldner, Inaugural-Dissertation. Kiel 1922.

[4]) Hermann Behncke, Inaugural-Dissertation. Kiel 1923. B. **57**, 653 (1924).

[5]) Jacob Hansen Blom, Inaugural-Dissertation. Kiel 1923. Werner Koll, Inaugural-Dissertation. Kiel 1924.

Digitized by Google

gleicher Weise. Nach kürzerer oder längerer Zeit — am schnellsten beim Methylalkohol und beim Mercaptan — wird, *ohne daß sich eine Spur von Aldehyd bildet, die zunächst tief orange gefärbte Flüssigkeit entfärbt.* Man gewinnt dann nach dem Abdunsten des im Überschuß angewendeten Lösungsmittels im Hochvakuum dickölige, *farblose*, lichtbrechende Substanzen, die nach dem Ergebnis der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung *Additionsprodukte der betreffenden Alkohole mit Azoestern* — entweder im Verhältnis 1:1 oder, wie beim Glykol, im Verhältnis 1:2 vorstellen.

Zusammensetzung, Eigenschaften und auch der Befund bei der Bestimmung der Molekularrefraktion lassen die einfachste Annahme über die Struktur der Additionsprodukte gerechtfertigt erscheinen, nach der z. B. die aus Methylalkohol und Glykol entstehenden folgendermaßen zu formulieren sind:

$$\begin{array}{l} CH_3.O.N.CO.OR \\ \quad\quad | \\ \quad HN.CO.OR \end{array}, \qquad \begin{array}{l} ROOC.N.O.H_2C{-}CH_2{\cdot}O.N.CO.OR \\ \quad\quad\quad\quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \quad\quad ROOC.NH \qquad\qquad HN.CO.OR \end{array}.$$

Diese Anschauung findet eine wesentliche Stütze in dem Verlauf der unter der Wirkung kleiner Mengen von *Kaliumacetat* eintretenden *Spaltung.* Sie spielt sich bei den aus den einwertigen Alkoholen gebildeten Additionsprodukten *innerhalb von 2 Molekülen ab* und liefert dabei *1 Molekül gasförmigen Stickstoff, 1 Molekül Hydrazo-ester und 2 Moleküle des entsprechenden Kohlensäureesters.* Z. B.:

$$2\ \begin{array}{l} CH_3.O.N.CO.OCH_3 \\ \quad\quad | \\ \quad HN.CO.OCH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} NH.CO.OCH_3 \\ | \\ NH.CO.OCH_3 \end{array} + N_2 + 2\,CO\!\begin{array}{l}\diagup OCH_3 \\ \diagdown OCH_3\end{array}.$$

Die nach diesem Zerfallsschema entstehenden Spaltprodukte lassen sich annähernd auch quantitativ fassen.

Auf das Additionsprodukt *Glykol–Azoester* wirkt Kaliumacetat in derselben Weise spaltend ein, nur spielen sich die Vorgänge *intramolekular* ab. Man erhält hierbei *neben Stickstoff und Hydrazo-ester zunächst den Äthylen-dikohlensäure-dimethylester,* der wenig beständig ist und sich alsbald weiter in *Äthylencarbonat und Kohlensäuredimethylester* verwandelt:

$$\begin{array}{l} CH_2.O.CO.OCH_3 \\ | \\ CH_2.O.CO.OCH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2.O \\ | \quad\diagdown \\ CH_2.O \quad\diagup \end{array} CO + CO\!\begin{array}{l}\diagup OCH_3 \\ \diagdown OCH_3\end{array}.$$

Das Additionsprodukt *Mercaptan–Azoester* erfährt — unter der Wirkung konzentrierter *Salzsäure* — noch eine andere Art

Digitized by Google

von Spaltung, wobei außer *Stickstoff und Hydrazo-ester* noch *Äthyl-disulfid* $(C_2H_5)_2S_2$ festgestellt werden konnte.

Die eigenartige Wirkung des Kaliumacetats auf die Alkohol–Azoester-additionsprodukte erscheint in mancher Hinsicht nicht uninteressant. Es ist früher[1]) gezeigt worden, daß die Anlagerung von Enolen und Phenolen an Azoester durch dieses Salz eine außerordentliche Beschleunigung erfährt und daß bei seiner Gegenwart der Reaktionsverlauf ein sehr glatter ist.

Auch bei der Anlagerung der Alkohole an Azoester ruft Kaliumacetat zweifellos eine erhebliche Beschleunigung hervor. Darüber hinaus hat aber dieses Mittel infolge des eigenartigen Charakters der Additionsprodukte eine zweite Reaktion zur Folge, die auf eine völlige Zertrümmerung des Moleküls in kleinere Bruchstücke hinausläuft.

Beschreibung der Versuche.

Additionsprodukt aus Methylalkohol und Azodicarbonsäure-dimethylester.

Wenn man 4 g Azoester mit 10 ccm reinem Methylalkohol mischt und die tief orange gefärbte Flüssigkeit bei Zimmertemperatur sich selbst überläßt, so entfärbt sie sich unter ganz schwacher Gasentwicklung, die meistens erst bei starkem Umschütteln bemerkbar wird, nach 2—3-tägigem Stehen. Wird nun der überschüssige Methylalkohol durch mehrstündiges Evakuieren in einem Hochvakuum von 0,5—1 mm entfernt, zuletzt unter schwachem Erwärmen bis auf etwa 20°, so bleibt ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl von großer Viscosität zurück. Die Ausbeute beträgt 5 g, ist also nahezu theoretisch.

Da die Verbindung, beim Versuch sie durch Destillation im stark luftverdünnten Raume zu reinigen, eine nicht unbeträchtliche Zersetzung erfährt, so wurde das aus völlig reinen Ausgangsmaterialien hergestellte, im Hochvakuum von jeder Spur Methylalkohol befreite Rohprodukt direkt analysiert.

0,1712 g Subst.: 0,2119 g CO_2, 0,0829 g H_2O. — 0,2975 g Subst.: 40,2 ccm N (16°, 764 mm).

$C_5H_{10}O_5N_2$	Ber. C 33,71	H 5,62	N 15,78
	Gef. „ 33,69	„ 5,42	„ 15,83.

Molekulargewichtsbestimmung: 0,1532 g Subst.: 12,42 g Benzol: 0,370° Depression.

[1]) B. **55**, 1526 (1922).

Digitized by Google

$C_5H_{10}O_5N_2$ Ber. M 178 Gef. M 170.

Bestimmung der Molekularrefraktion: d (20/4°) = 1,3024, $i H_\alpha^{20°} = 46°00'$, $i D^{20°} = 46°27'$, $n_{H\alpha}^{20°} = 1,44475$, $n_D^{20°} = 1,44887$.

Gef. $M_{H\alpha}$ 36,87	Ber. 36,81
„ M_D 37,17	„ 37,26.

Das Additionsprodukt wird sowohl von *Säuren*, wie auch von *Alkalien* in der Wärme unter Gasentwicklung zersetzt.

Eine derartige Zersetzung beobachtet man — wenn auch in mäßigem Grade — selbst beim gelinden Erwärmen der Verbindung, wobei die Alkalität des Glases eine Rolle zu spielen scheint:

1,2905 g reines Methylalkohol-Azoesteradditionsprodukt werden in einem tarierten Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt, nachdem die Luft in der Apparatur durch Kohlendioxyd verdrängt und ein Azotometer vorgeschaltet worden ist. Hierbei werden innerhalb von 15—20 Minuten 3,80 ccm Stickstoff entwickelt, worauf die Reaktion zum Stillstand kommt. Die Gewichtsabnahme des Kölbchens nach beendigtem Versuch beträgt 0,0178 g. Nach der auf S. 310 gegebenen Zersetzungsgleichung sollte sie, dem Verlust von 0,0048 g N_2 und 0,0122 g Kohlensäureester entsprechend, 0,0170 g ausmachen.

Verlauf der Einwirkung von Methylalkohol auf Azodicarbonsäuredimethylester bei Gegenwart von Kaliumacetat.

a) Werden 2 g Azoester mit der molekularen Menge Methylalkohol vermischt und einige Krystalle Kaliumacetat hinzugefügt, so tritt unter starker Erhitzung die Reaktion *fast explosionsartig* ein. Wird dieser Versuch in einem Reagenzglas ausgeführt, so spritzt die Lösung aus dem Gefäß heraus, und ein in die Lösung gehaltenes Thermometer steigt auf 120—130°, wobei deutlich ein esterartiger Geruch auftritt.

b) 2 g Azoester werden mit 10 ccm Methylalkohol gemischt und der Lösung eine Messerspitze voll Kaliumacetat zugefügt. Von diesem, ungelöst auf dem Boden des Gefäßes liegenden, Salz ausgehend, beginnt dann sofort eine lebhafte Gasentwicklung. Dabei verschwindet die rote Farbe des Azoesters unter Erwärmung, und nach wenigen Minuten ist die Gasentwicklung beendet. Nach dem Abkühlen besitzt die Lösung eine gelbliche Farbe und einen angenehmen, esterartigen Geruch. Wird sie eingedampft, so hinterbleibt als Rückstand im Destillationskolben ein schwach gefärbtes Öl, welches beim Erkalten

Digitized by Google

krystallinisch erstarrt und sich durch den bei 130° liegenden Schmelzpunkt, sowie durch den Mischschmelzpunkt als Hydrazoester erweist. Die Ausbeute daran beträgt 0,8 g, also annähernd 50 Proc. der bei vollständiger Reduktion des Azoesters zu Hydrazoester zu erwartenden Menge.

Das bei der Reaktion freiwerdende Gas besteht aus reinem Stickstoff, sofern man dafür sorgt, daß sich die Reaktion bei einer unter 20° liegenden Temperatur abspielt. Steigt sie höher, so enthält das Gas auch etwas Kohlendioxyd.

Zur *quantitativen* Bestimmung der Menge des entweichenden *Stickstoffs* wurden 5 Versuche mit Substanzmengen von 0,3—1 g Azoester angestellt. In einem kleinen Rundkölbchen wägt man den Azoester auf 0,1 mg genau ab. Das Kölbchen wird dann mit einem dreifach durchbohrten Stopfen versehen, durch den die Zu- und Ableitung von Kohlendioxyd erfolgt und durch dessen eine Bohrung ein Reagenzglastropftrichter gesteckt ist. Das Ableitungsrohr des Kölbchens führt zu einem in üblicher Weise mit Kalilauge beschickten Azotometer. Sobald die in der Apparatur vorhandene Luft durch Kohlendioxyd verdrängt ist, füllt man in den Tropftrichter 5 ccm Methylalkohol und einige Krystalle Kaliumacetat ein und bläst durch einen aufgesetzten Gummischlauch zur Überwindung des Überdrucks den Methylalkohol vorsichtig in das Kölbchen hinein, wobei er etwas Kaliumacetat mitnimmt, so daß die Reaktion einsetzt. Die Versuche wurden bei 15—20° ausgeführt und die Temperatur von außen durch Wasserkühlung reguliert.

Substanz in g	0,3756	0,4570	0,5352	0,7308	0,9158
ccm N	28,2	32,4	44,4	57,0	75,2
% N	8,8	9,3	9,3	9,1	9,4

Der Gesamtstickstoffgehalt des Azoesters beträgt 19,18 Proc. Die Stickstoffwerte zeigen also, daß gegen 50 Proc. des im Azoester vorhandenen Stickstoffs frei wird.

Zur Gewinnung des bei dem Zerfall des Additionsproduktes außer Stickstoff und Hydrazoester entstehenden *Kohlensäuredimethylesters* werden zunächst 4 g Azoester und die molekulare Menge vollkommen reiner Methylalkohol in 20 ccm absolutem Äther gelöst und durch wenig Kaliumacetat zur Reaktion gebracht, wobei man sorgfältig darauf achtet, daß die Temperatur nicht über 20° steigt. Sobald nach 30 Minuten Entfärbung eingetreten ist und die Gasentwicklung aufgehört hat,

Digitized by Google

wird die etwas getrübte ätherische Lösung vom Kaliumacetat abfiltriert und der Äther vorsichtig abgedunstet.

Beim Destillieren des Rückstandes unter gewöhnlichem Druck erhält man eine farblose, angenehm riechende Fraktion, die bei 90° übergeht, in einer Ausbeute von 1,4 g. — Sie besteht aus Kohlensäuredimethylester.

0,1230 g Subst.: 0,1796 g CO_2, 0,0714 g H_2O.

$C_3H_6O_3$	Ber. C 40,00	H 6,66
	Gef. „ 39,83	„ 6,50.

Die Menge des bei der Fraktionierung des Kohlensäureesters als Rückstand verbleibenden, alsbald krystallinisch erstarrenden *Hydrazoesters* beträgt in Übereinstimmung mit der Theorie 2 g.

Additionsprodukt aus Äthylalkohol und Azodicarbonsäuredimethylester.

Eine Lösung von 4 g Azoester in 10 ccm absolutem *Äthyl*alkohol wird 2—4 Tage sich selbst überlassen, wobei gewöhnlich Entfärbung eintritt. Dunstet man dann den Überschuß des Äthylalkohols im Vakuum ab und läßt den Rückstand noch mehrere Stunden im Hochvakuum stehen, so ist die Substanz analysenrein.

0,1072 g Subst.: 0,1463 g CO_2, 0,0613 g H_2O. — 0,1170 g Subst.: 15,22 ccm N (16°, 762 mm).

$C_6H_{12}O_5N_2$	Ber. C 37,40	H 6,25	N 14,60
	Gef. „ 37,23	„ 6,40	„ 14,53.

Molekulargewichtsbestimmung: 0,1730 g Subst.: 14,20 g Benzol: 0,336° Depression.

$C_6H_{12}O_5N_2$ Ber. M 192 Gef. M 185.

Das Additionsprodukt stellt ein wasserhelles, lichtbrechendes, zähes Öl vor, das in jeder Beziehung der aus *Methyl*alkohol und Azoester gewonnenen Substanz gleicht.

Beim Versuch die Verbindung zu destillieren, zerfällt sie aber nicht in die Ausgangsstoffe: Azoester und Äthylalkohol, sondern in Hydrazoester, Stickstoff und Kohlensäure-methyl-äthylester.

Additionsprodukte aus Isobutyl- und Amylalkohol mit Azodicarbonsäure-dimethylester.

Die Bedingungen, unter denen sich diese Additionsprodukte bilden, weichen insofern von denen beim Methyl- und Äthyl-

Digitized by Google

alkohol ab, als die Anlagerung beim Isobutylalkohol 4—6, beim Amylalkohol sogar 8 Wochen dauert. Im übrigen stellen beide Additionsprodukte farblose, lichtbrechende, zähe Öle vor, die durch mehrstündiges Erwärmen im Hochvakuum auf 40—50° vom Überschuß der betreffenden Alkohole befreit und zur Analyse vorbereitet waren.

1. 0,1403 g Subst.: 0,2263 g CO_2, 0,0944 g H_2O. — 0,1242 g Subst.: 13,19 ccm N (16°, 764 mm).

$C_8H_{16}O_5N_2$	Ber.	C 43,64	H 7,23	N 12,73
	Gef.	„ 44,00	„ 7,53	„ 12,44.

Molekulargewichtsbestimmung: 0,1204 g Subst.: 13,50 g Benzol: 0,219° Depression.

$C_8H_{16}O_5N_2$ Ber. M 220 Gef. M 208.

2. *Amyl*alkoholadditionsprodukt: 0,1304 g Subst.: 0,2223 g CO_2, 0,0926 g H_2O. — 0,1502 g Subst.: 14,85 ccm N (16°, 764,2 mm).

$C_9H_{18}O_5N_2$	Ber.	C 46,15	H 7,70	N 11,97
	Gef.	„ 46,50	„ 7,95	„ 11,57.

Molekulargewichtsbestimmung: 0,2037 g Subst.: 13,94 g Benzol: 0,339° Depression.

$C_9H_{18}O_5N_2$ Ber. M 234 Gef. M 220.

Additionsprodukt von Äthylmercaptan an Azodicarbonsäuredimethylester.

4 g Azoester mit 3 ccm Äthylmercaptan in einem gut verschlossenen Gefäß zusammengebracht, liefert innerhalb von 24 Stunden eine farblose Flüssigkeit, aus der durch Abdunsten des überschüssigen Mercaptans im Hochvakuum das Additionsprodukt — in einer Ausbeute von 6 g — als farbloses, lichtbrechendes, dickes Öl erhalten wird.

0,1235 g Subst.: 0,1563 g CO_2, 0,0637 g H_2O. — 0,1544 g Subst.: 18,45 ccm N (19°, 758 mm). — 0,2603 g Subst.: 0,2858 g $BaSO_4$.

$C_6H_{12}O_4N_2S$	Ber.	C 34,62	H 5,77	N 13,48	S 15,39
	Gef.	„ 34,52	„ 5,91	„ 13,70	„ 15,08.

Molekulargewichtsbestimmung: 0,1277 g Subst.: 13,90 g Benzol: 0,222° Depression.

$C_6H_{12}O_4N_2S$ Ber. M 208 Gef. M 211.

Digitized by Google

Die Bestimmung der *Molekularrefraktion* wurde für die Linien H_α und H_β ausgeführt. Bei der Bestimmung zeigt sich eine gewisse Differenz, die nicht mehr innerhalb der Fehlergrenze liegt; doch mag dies daran liegen, daß Körper mit der Bindung S—N bisher refraktometrisch noch nicht untersucht sind. Es wurde daher im vorliegenden Falle für S der sonst angewendete Wert für S″ = 8 gesetzt:

$$d_{4^0}^{20^0} = 1{,}2537,$$

$i H_{H\alpha}^{20^0} = 39^0\,27'$,	$i_{H\beta}^{20^0} = 40^0\,53'$,
$n_{H_\alpha}^{20^0} = 1{,}48330$,	$n_{H_\beta}^{20^0} = 1{,}49410$,
$M_{H_\alpha} = 47{,}44$,	$M_{H_\beta} = 48{,}35$,
Ber. = 47,88,	Ber. = 48,54.

Eigenartig ist das Verhalten des Mercaptanadditionsproduktes gegen Salzsäure. Schmilzt man 2 g davon mit 2 ccm rauchender Salzsäure (37 Proc.) in ein Präparatenglas ein, so entsteht zunächst eine klare Flüssigkeit, die sich unter Erwärmung stark trübt. Gleichzeitig beobachtet man eine deutliche Gasentwicklung und nach 2—3-stündigem Stehen haben sich zwei Schichten gebildet. Beim Öffnen des Glases macht sich ein starker Druck bemerkbar. Nachdem man die beiden Schichten im Scheidetrichter getrennt hat, wird die obere destilliert, wobei man ein bei etwa 150° übergehendes, farbloses, heftig knoblauchartig riechendes Öl erhält. Es besteht zweifellos aus *Äthyldisulfid.*

Aus der salzsauren Schicht scheidet sich beim Eindunsten die entsprechende Menge von *Hydraxoester* ab.

Anlagerung von Äthylenglykol an Azodicarbonsäuredimethylester.

a) Werden 3 g Glykol und 14 g Azoester in 30 ccm reinem Äther gelöst und nach Zusatz von wenig Kaliumacetat unter ständiger Wasserkühlung 2—3 Tage sich selbst überlassen, so tritt unter leichter Gasentwicklung Entfärbung ein. Die trübe Flüssigkeit wird dann durch Filtrieren vom Kaliumacetat befreit, der Äther im Vakuum abgesaugt und das zurückbleibende, dickflüssige Öl im Hochvakuum destilliert; bei einer Badtemperatur von 140—150° geht bei 100—115° ein Vorlauf über, der als *Äthylen-dikohlensäure-dimethylester* identifiziert werden konnte. Die Hauptfraktion geht unter 0,5 mm bei einer Badtemperatur von 170—180° bei e wa 125—140° über. Die Ausbeute daran beträgt 8 g.

0,1532 g Subst.: 0,1912 g CO_2, 0,0716 g H_2O. — 0,1487 g Subst.: 20,0 ccm N (17°, 766 mm).

Digitized by Google

$C_{10}H_{18}O_{10}N_4$	Ber. C 33,90	H 5,08	N 15,85
	Gef. „ 34,05	„ 5,23	„ 15,80.

Eine *Molekulargewichtsbestimmung* in Benzol ließ sich nicht ausführen, da das Produkt sich darin nicht löst. Eine Bestimmung nach Landsberger in siedendem Aceton führte zu viel zu tiefen Werten, da unter diesen Umständen eine Dissoziation stattfindet: 4 g des Additionsproduktes werden in reinem Aceton gelöst und $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Dann wird das Aceton abgedunstet und der Rückstand im Vakuum unter 12 mm Druck fraktioniert. Dabei destilliert bei 110—125° eine farblose Flüssigkeit, die in der durch Wasser gekühlten Vorlage krystallinisch erstarrt. Schmelzpunkt (38—39°), Mischschmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften dieser Substanz beweisen ihre Identität mit Äthylencarbonat. Die Ausbeute daran beträgt 1 g. Als Rückstand hinterbleibt bei der Destillation Hydrazoester. —

Das Ergebnis der *Molekularrefraktion* stimmt mit der angenommenen Strukturformel des Additionsproduktes gut überein.

$$d_{4^0}^{20^0} = 1{,}3296\,,$$

$i_{H_\alpha}^{20^0} = 45^0\ 16'$,	$i_{H_\beta}^{20^0} = 47^0\ 04'$,
$n_{H_\alpha}^{20^0} = 1{,}44918$,	$n_{H_\beta}^{20^0} = 1{,}45734$,
$M_{H_\alpha} = 71{,}49$,	$M_{H_\beta} = 72{,}64$,
Ber. = 71,43,	Ber. = 72,56.

Spaltung des Glykol-Azoesteradditionsproduktes.

8 g Äthylenglykol werden mit der doppelt-molekularen Menge Azoester in 50 ccm absolutem Äther gelöst und mit etwas Kaliumacetat zur Reaktion gebracht. Nach dem Filtrieren vom Kaliumacetat wird dann der Äther bei möglichst niedriger Temperatur im Vakuum abgedunstet und das zurückbleibende, esterartig riechende Öl im Vakuum destilliert. Eine Fraktion, die unter 11 mm bis 130° übergeht, wird bei 760 mm Druck nochmals fraktioniert, wobei der Hauptteil bei 215—220° übergeht.

0,1418 g Subst.: 0,2087 g CO_2, 0,0681 g H_2O.

$C_6H_{10}O_6$	Ber. C 40,45	H 5,62
	Gef. „ 40,28	„ 5,39.

Die Ausbeute an Äthylen-dikohlensäure-dimethylester beträgt 2 g. Er stellt ein dickflüssiges Öl von angenehmem Geruch vor und geht bei längerem Sieden in Äther in Kohlen-

Digitized by Google

säuredimethylester und das bei 38—39° schmelzende Äthylencarbonat über.

Die Zusammensetzung des letzteren wurde durch das Ergebnis der Analyse bestätigt.

0,1158 g Subst.: 0,1745 g CO_2, 0,0473 g H_2O.

$C_3H_4O_3$	Ber. C 40,99	H 4,54
	Gef. „ 41,09	„ 4,57.

(Geschlossen den 13. Mai 1924).

Berichtigungen.

Bd. 436, S. 131,		Zeile 14 von unten:	Schmelzp. 138—140°	statt	− 146°.
„ 134,		„ 12 „ „	„ 244°	„	240°.
Bd. 437, „ 38,		„ 6 „ „	statt + 0,33	lies	− 0,33.
„ 41,		„ 1 von oben	„ Pyrazol	„	Pyrazole.
„ 56,	Nr. I,	„ 6 „ „	„ Γ_4	„	Γ.
„ 56,	„ II,	„ 6 „ „	„ 1,59324	„	1,59342.
„ 65,		„ 2 „ „	„ $EM_\gamma E\Sigma_\gamma$	„	$EM_D E\Sigma_D$.

Digitized by Google